

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-6453

(43)公開日 平成10年(1998)1月13日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/34			B 3 2 B 27/34	
B 2 9 C 73/22			B 2 9 C 73/22	
B 3 2 B 5/32			B 3 2 B 5/32	
C 0 8 J 9/28	1 0 2		C 0 8 J 9/28	1 0 2
H 0 1 M 2/16			H 0 1 M 2/16	P
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)				

(21)出願番号 特願平8-161540

(22)出願日 平成8年(1996)6月21日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 辻本 佳史

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72)発明者 篠原 泰雄

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 パラアラミド系多孔質フィルムおよびそれを使用した電池用セパレーター

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 微細孔を有する多孔質のパラアラミドと、昇温時に加熱熔融する熱可塑性ポリマーとからなるパラアラミド系多孔質フィルムおよびかかる多孔質フィルムを使用するシャットダウン機能を備えた電池用セパレーターを提供する。

【解決手段】 パラ配向芳香族ポリアミドからなる空隙を有する樹脂層と、熱可塑性ポリマーからなる空隙を有する樹脂層との少なくとも2層以上からなる多孔質フィルムであって、温度上昇時に、該熱可塑性ポリマーからなる樹脂層の樹脂が熔融し、パラ配向芳香族ポリアミドからなる樹脂層の空隙中に入り込んで、該空隙を閉塞し、しかもパラ配向芳香族ポリアミドからなる樹脂層がフィルム形状を保つパラアラミド系多孔質フィルム、並びにかかるフィルムを使用してなる電池用セパレーター。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 パラ配向芳香族ポリアミドからなる空隙を有する樹脂層と、熱可塑性ポリマーからなる空隙を構成する樹脂との少なくとも2種以上の樹脂材料からなる多孔質フィルムであって、温度上昇時に、該熱可塑性ポリマーからなる樹脂が溶融し、パラ配向芳香族ポリアミドからなる樹脂層の空隙を閉塞し、しかもパラ配向芳香族ポリアミドからなる樹脂層がフィルム形状を保つことを特徴とするパラアラミド系多孔質フィルム。

【請求項2】 パラ配向芳香族ポリアミドからなる空隙を有する樹脂層と、熱可塑性ポリマーからなる空隙を有する樹脂層との少なくとも2層以上からなる多孔質フィルムであって、温度上昇時に、該熱可塑性ポリマーからなる樹脂層の樹脂が溶融し、パラ配向芳香族ポリアミドからなる樹脂層の空隙を閉塞し、しかもパラ配向芳香族ポリアミドからなる樹脂層がフィルム形状を保つことを特徴とするパラアラミド系多孔質フィルム。

【請求項3】 熱可塑性ポリマーからなる樹脂が、250℃以下で溶融するポリマーであることを特徴とする請求項1または2記載のパラアラミド系多孔質フィルム。

【請求項4】 熱可塑性ポリマーを溶媒中に分散させた熱可塑性ポリマー溶液からなる層と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶解した極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中で、パラ配向芳香族ジアミンとパラ配向芳香族ジカルボン酸ハライドを縮合重合して製造されるパラ配向芳香族ポリアミド重合液のドーブからなる層との、少なくとも2層を製膜し、ついで乾燥して得られることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のパラアラミド系多孔質フィルム。

【請求項5】 アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶解した極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中で、パラ配向芳香族ジアミンとパラ配向芳香族ジカルボン酸ハライドを縮合重合して製造されるパラ配向芳香族ポリアミド重合液中に、熱可塑性ポリマー粒子を分散させたドーブを製膜し、ついで乾燥して得られることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のパラアラミド系多孔質フィルム。

【請求項6】 パラ配向芳香族ポリアミド重合液が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を2～10重量%溶解した極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中で、パラ配向芳香族ジアミン1.00モルに対してパラ配向芳香族ジカルボン酸ハライド0.94～0.99モルを添加して、温度-20℃～50℃で縮合重合して製造されるパラ配向芳香族ポリアミド濃度が1～10%であるパラ配向芳香族ポリアミド重合液であることを特徴とする請求項4または5記載のパラアラミド系多孔質フィルム。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の多孔質フィルムを使用してなることを特徴とする電池用セパレーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はパラ配向芳香族ポリアミド（以下、パラアラミドということがある。）の多孔質の樹脂層と、昇温時に加熱溶融する熱可塑性ポリマーとからなるパラアラミド系多孔質フィルムに関する。また、かかる多孔質フィルムの用途であるシャットダウン機能を備えた、安全性、耐熱性と機械的特性に優れた電池用セパレーターに関するものである。

【0002】

【従来の技術】非水系の電解液を用いるリチウム電池あるいはリチウム二次電池は、その高電圧、高エネルギー密度が得られるといった特性から大いに期待されているが、同時に内在する問題点、例えば電池内外での短絡による電池温度の上昇に伴う内容物の噴出の為に種々の安全策を講じる必要がある。これらの電池は、正・負極間に多孔質フィルムからなるセパレーターを介在させ、フィルムの空隙内にリチウム塩を溶解した電解液を含浸した構造が主であり、かかる問題点を解決する為に、セパレーターに種々の工夫を加える試みがなされている。

【0003】特に、二次電池においてセパレーターが寄与できる安全対策としては、シャットダウンとショート特性が注目されている。ここにシャットダウン（ヒューズともいう。）とは、過充電、外部短絡などのトラブルにより電池温度が上がり、多孔質のフィルムが溶融して穴がふさがり、電流が遮断されることをいい、さらに温度が上がり、フィルムに大きく穴があき、再び短絡することをショート、その温度をショート温度という。シャットダウン温度を低くし、ショート温度を高くすることが電池用セパレーターに求められている。

【0004】かかる電池用セパレーター素材として耐熱性、耐薬品性等にすぐれた全芳香族ポリアミド重合体を使用することが検討されている。例えば、特公昭59-36939号公報、特公昭59-14494号公報に多孔質フィルムの製造方法が記載されており、電池用セパレーターとして使用できることが示唆されている。また、特開平5-335005号公報にはアラミド繊維からなる不織布、具体的には、du Pont社製のノーマックス（登録商標）紙（メタアラミド紙）をリチウム二次電池のセパレーターとして使用することが記載されている。同じく、特開平7-78608号公報と特開平7-37571号公報にもメタアラミドからなる不織布または紙状シートを電池用セパレーターに使用することが提案されている。

【0005】しかし、上記アラミドフィルムや不織布または紙状シートのみではシャットダウン機能を有せず、また特公昭59-36939号公報等の方法では工業的にパラアラミド多孔質フィルムを得ることができず、特開平7-78608号公報等に開示されているメタアラミドからなる不織布や紙状シートでは、実質的に50μ

m以下の薄い厚みでかつ十分な強度を有するものを工業的に製造することは困難であり、電気的特性に優れたセパレーターを得ることができていない。そこで従来、リチウム二次電池のセパレーターとしては薄い膜厚の可能な多孔質フィルムが使用されており、例えば、ヘキスト社製のCelgard（登録商標）がリチウム二次電池のセパレーターとして好適に用いられている。しかし、ポリエチレン製やポリプロピレン製のCelgard

（登録商標）は耐熱性に乏しく、耐熱性が良好で機械的特性の優れた多孔質フィルムが望まれていた。

【0006】一方、電池内外での短絡を防止する安全性の問題解決の点では、特開平3-291848号公報、特公平4-1692号公報に熱可塑性樹脂の多孔質フィルムに、加熱溶融可能な閉塞材を付設し、この閉塞材が加熱溶融されることにより微多孔膜表面を覆うことにより、電池用セパレーターにシャットダウン機能を持たせることが提案されている。また、特開昭60-52号公報、特開昭60-136161号公報にはポリプロピレン不織布にポリエチレン系樹脂粉末を付着させ、該粉末を加熱溶融させて不織布の穴を塞いで、電池用セパレーターにシャットダウン機能を持たせることが提案されている。しかし、これらはいずれも熱可塑性樹脂を基材に用いており、ヒューズ温度が低く安全性の面で用途が限定されるという問題点を有していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高耐熱、高剛性、高強度、さらに電気絶縁性というパラアラミド本来の特長を生かし、かつ微細孔を有する多孔質のパラアラミドと、昇温時に加熱溶融する熱可塑性ポリマーとの、少なくとも2つ以上の材料からなるパラアラミド系多孔質フィルムを提供することにある。また、本発明の他の目的は、かかるパラアラミド系多孔質フィルムを使用するシャットダウン機能を備えた、安全性、耐熱性と機械的特性に優れた電池用セパレーター、特に二次電池用セパレーターを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、パラ配向芳香族ポリアミドからなる空隙を有する樹脂層と、熱可塑性ポリマーからなる空隙を構成する樹脂との少なくとも2種以上の樹脂材料からなる多孔質フィルムであって、温度上昇時に、該熱可塑性ポリマーからなる樹脂が溶融し、パラ配向芳香族ポリアミドからなる樹脂層の空隙中に入り込んで、該空隙を閉塞し、しかもパラ配向芳香族ポリアミドからなる樹脂層がフィルム形状を保つパラアラミド系多孔質フィルムに係るものである。また、本発明は、パラ配向芳香族ポリアミドからなる空隙を有する樹脂層と、熱可塑性ポリマーからなる空隙を有する樹脂層との少なくとも2層以上からなる多孔質フィルムであって、温度上昇時に、該熱可塑性ポリマーからなる樹脂層の樹脂が溶融し、パラ配向芳香族ポリアミドからなる

樹脂層の空隙中に入り込んで、該空隙を閉塞し、しかもパラ配向芳香族ポリアミドからなる樹脂層がフィルム形状を保つパラアラミド系多孔質フィルムに係るものである。

【0009】更に、本発明は、上記パラアラミド系多孔質フィルムが、熱可塑性ポリマーを溶媒中に分散させた熱可塑性ポリマー溶液からなる層と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶解した極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中で、パラ配向芳香族ジアミンとパラ配向芳香族ジカルボン酸ハライドを縮合重合して製造されるパラ配向芳香族ポリアミド重合液のドーブからなる層との、少なくとも2層を製膜し、ついで乾燥して得られる多孔質フィルムに係るものである。また、上記パラアラミド系多孔質フィルムが、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶解した極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中で、パラ配向芳香族ジアミンとパラ配向芳香族ジカルボン酸ハライドを縮合重合して製造されるパラ配向芳香族ポリアミド重合液中に、熱可塑性ポリマー粒子を分散させたドーブを製膜し、ついで乾燥して得られる多孔質フィルムに係るものである。

【0010】また、本発明は、上記のパラアラミド系多孔質フィルムを使用してなる電池用セパレーターに係るものである。以下、本発明について詳しく説明する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明において基本的構成材料の一つであるパラ配向芳香族ポリアミド（パラアラミド）からなる空隙を有する樹脂層とは、網目状、粒子状または多孔状の空隙を有する、いわゆる多孔質のパラアラミド樹脂からなる層をいう。ここに、パラアラミドとは、パラ配向芳香族ジアミンとパラ配向芳香族ジカルボン酸ハライドの縮合重合により得られるものであり、アミド結合が芳香族環のパラ位またはそれに準じた配向位（例えば、4、4'-ビフェニレン、1、5-ナフタレン、2、6-ナフタレン等のような反対方向に同軸または平行に延びる配向位）で結合される繰返し単位から実質的になるものである。

【0012】具体的には、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、ポリ（パラベンズアミド、ポリ（4、4'-ベンズアニリドテレフタルアミド）、ポリ（パラフェニレン-4、4'-ビフェニレンジカルボン酸アミド）、ポリ（パラフェニレン-2、6-ナフタレンジカルボン酸アミド）、ポリ（2-クロロパラフェニレンテレフタルアミド）、パラフェニレンジアミン/2、6-ジクロロパラフェニレンジアミン/テレフタル酸ジクロライド共重合体等のパラ配向型またはパラ配向型に準じた構造を有するパラアラミドが例示される。

【0013】本発明において、空隙を構成する熱可塑性ポリマーからなる樹脂とは、網目状、粒子状または多孔状の空隙、いわゆる多孔質を構成する樹脂をいう。熱可塑性ポリマーとしては、ポリオレフィン樹脂、アクリル

樹脂、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂等が例示される。特に、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレン等のポリエチレン、ホモ、ランダムおよびブロックポリプロピレン、4-メチル-1-ペンテン樹脂等のポリオレフィン樹脂が好適に用いられる。熱可塑性ポリマーからなる樹脂としては、本発明の用途である電池用セパレーターに使用する場合に、昇温時に熔融するものであれば良い。リチウム電池のセパレーターとして使用する場合、250℃以下で熔融するポリマーであることがシャットダウン機能の点からより好ましい。これらは単体、又は2種類以上混合して使用することができる。そして、これらの熱可塑性ポリマーは後述の粒径を有する粉末を使用することにより容易に多孔質とすることができる。

【0014】本発明に用いる熱可塑性ポリマー粒子は、平均粒径は20μm以下、好ましくは10μm以下、更に好ましくは6μm以下である。粒子の形状は特に限定はなく球状でもランダムな形状でも使用することができる。ポリマー粒子は、多孔質フィルム内で均一に分散しておりパラアラミドのフィブリルに絡まって捕捉・固定された状態で空隙を形成している。

【0015】本発明において、パラ配向芳香族ポリアミドからなる空隙を有する樹脂層と、熱可塑性ポリマーからなる空隙を構成する樹脂層との少なくとも2種類以上の樹脂材料からなる多孔質フィルムとは、例えば、フィブリル状の多孔質パラアラミドの樹脂層の少なくとも片面に、熱可塑性ポリマーからなる樹脂が当該フィブリル状のパラアラミドと絡まって捕捉され、パラアラミド樹脂層の全体に粒子状に配置して空隙を形成しているものをいう。

【0016】また、本発明において、熱可塑性ポリマーは、多孔質の層を構成していてもよい。即ち、パラ配向芳香族ポリアミドからなる空隙を有する樹脂層と、熱可塑性ポリマーからなる空隙を有する樹脂層との少なくとも2層以上からなる多孔質フィルムとは、例えば、フィブリル状の多孔質パラアラミドの樹脂層の少なくとも片面に、熱可塑性ポリマーからなる樹脂層が当該フィブリル状のパラアラミドと絡まって捕捉され空隙を形成している、パラアラミド樹脂層の全体に層状に配置しているものをいう。

【0017】そして、本発明にいう多孔質フィルムは、温度上昇時に、該熱可塑性ポリマーからなる樹脂または樹脂層が熔融し、パラ配向芳香族ポリアミドからなる樹脂層の空隙中に入り込んで、該空隙を閉塞し、しかもパラ配向芳香族ポリアミドからなる樹脂層が熔融することなくフィルム形状を保つ特徴を有し、本発明のパラアラミド系多孔質フィルムを構成する。

【0018】以下に、本発明のパラアラミド系多孔質フィルムおよびそれを使用する電池用セパレーター、特に二次電池用セパレーターについてより具体的に説明す

る。前述のように二次電池においては、シャットダウンとショート特性が重要であり、シャットダウン温度を低くし、ショート温度を高くすることが電池用セパレーターに求められている。

【0019】本発明に使用するパラアラミドは、常用温度200℃程度まで強度劣化が殆ど無く、耐熱性に優れていることが知られている。また自己消火性で、500℃程度まで熱熔融せずに形態を保ち、それ以上の温度で熱分解する。従って、アラミドの熱分解温度は、電池に使用されている他の部材の熱分解温度より高いので、電池のショート温度は、他の部材の熱分解温度又は熱熔融温度で決まる。

【0020】本発明のパラアラミド系多孔質フィルムのセパレーターにおいて熱可塑性ポリマーの粒子は、パラアラミドのフィブリル状ポリマーと絡まって捕捉され、フィルムの少なくとも片面に層状に、またはフィルムの全体に粒子状に分散して配置している。電池が局部的に、または全体的に温度上昇した時に、該熱可塑性ポリマーが熔融し、毛細管現象でパラアラミド多孔層の微細孔の中に入り込んで微細孔を封じ、電流が流れないようにする。さらに温度が上昇した時にも、表面ではなく微細孔の中に入り込んでいるので流れ出ない。このようにして、電池のシャットダウンが行なわれる。さらに融点の異なる2種類以上の熱可塑性ポリマーの粒子を用いると、電池のシャットダウンが行なわれる温度範囲を広くすることができる。

【0021】電池用セパレーター、特にリチウム二次電池用セパレーターでは、空隙率が高く、孔径が小さいことが好ましい。例えば、正極の主成分であるリチウムと遷移金属の酸化物小片が脱落しても、セパレーター孔径（空隙）が十分に小さければ内部ショートなどの問題を回避できる。本発明の多孔質セパレーターでは孔径が5μm～0.01μm程度、平均的には1～0.01μm程度であり、リチウム二次電池用に特に好ましい。孔径が5μmを越える場合には、不織布、紙状シートなどの形態でも代替できるので、多孔質フィルムとしての重要性が薄れる。

【0022】本発明のパラアラミド系多孔質フィルムは、厚みが5～200μmである。厚みが5μm未満ではフィルムとして強度が不足し取り扱いが難しい。フィルムとしては、厚いほど取り扱いが容易であるが、ニッケル・カドニウム電池ではあまり制約はないが、リチウム二次電池では内部抵抗をできるだけ小さくするために、短絡しない範囲で厚みが小さいセパレーターが望ましい。即ち、リチウム二次電池用セパレーターでは厚みとしては5～50μm、さらに好ましくは5～30μmである。

【0023】本発明のパラアラミド系多孔質フィルムは、電解液の浸透性、保液性、およびイオン透過性の面より、空隙率は20～90%が好ましい。さらに好まし

くは、30～90%である。20%未満では、イオンの移動が不十分となり電池としての性能が低下する。一方、90%を越えるとフィルムとしての強度が不足し取り扱いが困難となる。

【0024】本発明のバラアミド系多孔質フィルムでは、熱溶融しないバラアミド多孔質フィルムの層が、強度を負担する。この多孔質フィルムの少なくとも1方向の引張強度は10～20kg/mm²程度であり、通常のアミド系不織布と同等以上の性能を有する。因に、メタアミド紙の強度は5～12kg/mm²程度であるが、バラアミドの場合にはメタアミドの様にフィブリル間での膠着が得られないので、市販のバラアミド紙の強度は約0.1～3kg/mm²程度であり、セパレーターとしては実用的ではない。一方、本発明のセパレーターの主な部材はバラアミドからなり、バラアミドの粒子状、フィブリル状のポリマーからなる微視的には不織布状であるにもかかわらず、メタアミド紙同等以上の強度を有するという優れた特長を有する。これにより、空隙率が高くてもセパレーターとして実用的な引張強度、引裂き強度を維持することができている。

【0025】本発明のバラアミド系多孔質フィルムは、例えば、下記の(a)～(e)の工程から製造することができる。即ち、熱可塑性ポリマーを分散させた溶液と、アミド単体の重合液を多層に製膜して製造することができる。

【0026】(a) 熱可塑性ポリマーを溶媒中に分散させ、この熱可塑性ポリマー溶液を製膜する。溶媒は特に限定されないが、水または水系溶液、あるいはアミド重合液が工業的に使用できる。

【0027】(b) アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を2～10重量%溶解した極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中で、パラ配向芳香族ジアミン1.00モルに対してパラ配向芳香族ジカルボン酸ハライド0.94～0.99モルを添加して、温度20℃～50℃で縮合重合して製造されるパラ配向芳香族ポリアミド濃度が1～10%で、固有粘度が1.0～2.8dl/gであるパラ配向芳香族ポリアミド重合液のドープを、前述の熱可塑性膜上に製膜し膜状物を形成する。上記の工程(a)、(b)は、順序が逆でも製造可能である。また(a)、(b)、(a)の3層としても、または(b)、(a)、(b)の3層とすることもできる。

【0028】(c) この膜状物を20℃以上の温度、一定湿度に保持し、バラアミドを析出させ、その後凝固液中に浸漬させる。または、凝固液中に浸漬し、バラアミドの析出・凝固を同時に行ない、湿潤膜状物を得る。凝固液は、水系溶液またはアルコール系溶液などで特に限定されないが、アミド重合溶液に使用される溶媒からなる、水系溶液またはアルコール系溶液を使用す

る方が、工業的には溶媒回収工程が簡素化されるので有利である。具体的には、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒の水溶液である。これらの溶媒として、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと略することがある。)、もしくはテトラメチルウレアが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】(d) バラアミドが析出した湿潤膜状物から、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を洗浄、除去する。除去方法には、膜状物を溶液に浸漬して溶媒と塩化物を溶出させる方法、膜状物から溶媒を蒸発により留去してから塩化物を溶出させる方法などが採用される。溶媒または塩化物を溶出させるときの溶液としては、水、水系溶液、またはアルコール系溶液が溶媒と塩化物を共に溶解できるので好ましい。

【0030】(e) 溶媒と塩化物が除去された膜状物は、加熱溶融するポリマーの溶融温度以下で定長乾燥し、目的とする多孔質フィルムが製造できる。乾燥時には、フィルムが収縮しようとするので、均一に加圧して収縮を制御して乾燥すると、平滑できれいなフィルムが得られる。

【0031】工程(b)でのバラアミド溶液中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物量は、後述のようにバラアミド量(さらに正確には、バラアミド中のアミド基)に対して範囲が決められる。一般には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物が2重量%未満では、バラアミドの溶解性が不十分であり、10重量%を越えてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物は極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒に溶解しない。バラアミド濃度が1重量%未満では、生産性が著しく低下し工業的に不利となる。バラアミドが10重量%を越えるとバラアミドが析出し安定なバラアミド溶液とならない。

【0032】工程(b)でのバラアミドは、固有粘度(本発明において固有粘度とは、後に定義するものをいう。)で表して、1.0～2.8dl/g、好ましくは1.7～2.5dl/gの値を示すバラアミドを言う。固有粘度が1.0dl/g以下では十分なフィルム強度が得られない。固有粘度が2.8dl/gを越えると安定なバラアミド溶液となりにくく、バラアミドが析出しフィルム化が困難となる。

【0033】工程(b)においてバラアミドの縮合重合に用いられるパラ配向芳香族ジアミンを例示すると、パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノビフェニル、2-メチル-パラフェニレンジアミン、2-クロロ-パラフェニレンジアミン、2,6-ジクロロ-パラフェニレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル等を挙げることができる。パラ配向芳香族ジアミンは1種または

2種を混合して縮合重合に供することができる。

【0034】工程(b)においてパラアラミドの縮合重合に用いられるパラ配向芳香族ジカルボン酸ハライドを例示すると、テレフタル酸ジクロライド、ピフェニル-4,4'-ジカルボン酸クロライド、2-クロロテレフタル酸ジクロライド、2,5-ジクロロテレフタル酸ジクロライド、2-メチルテレフタル酸ジクロライド、2,6-ナフタレンジカルボン酸クロライド、1,5-ナフタレンジカルボン酸クロライド等を挙げることができる。パラ配向芳香族ジアミンは1種または2種を混合して縮合重合に供することができる。

【0035】工程(b)においてパラアラミドの縮合重合は、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒において行われる。これらの溶媒として、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、もしくはテトラメチルウレアが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】工程(b)において、パラアラミドの溶媒への溶解性を改善する目的で、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物が好適に使用される。具体例としては、塩化リチウムまたは塩化カルシウムが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0037】上記塩化物の重合系への添加量は縮合重合で生成するアミド基1.0モル当たり0.5~6.0モルの範囲が好ましく、1.0~4.0モルの範囲がより好ましい。塩化物が0.5モル未満では生成するパラアラミドの溶解性が不十分となる。6.0モルを越えると実質的に塩化物の溶媒への溶解量を越えるので好ましくない。

【0038】また、本発明の多孔質フィルムは、熱可塑性ポリマー分散液とアラミドの重合液のドープを別々に製膜するのではなく、上記(b)のアラミド重合液中に、熱可塑性ポリマーを分散させたドープを製膜して、上記(c)~(e)の工程を同様に行うことによっても製造することができる。この場合シャットダウン機能を有効に作用させる為には、アラミドポリマーに対して、30~300重量部の熱可塑性ポリマーを分散させることが好ましい。30重量部未満であるとシャットダウン機能十分に働かないことがあり、300重量部を超えるとフィルムの強度が低くなり取扱が困難になる。

【0039】このようにして得られる本発明のアラミド系多孔質フィルムは、高耐熱、高剛性、高強度、さらに電気絶縁性というパラアラミドの特長を有し、かつ微細孔を有する為に電池用セパレーターに好適であり、また昇温時に加熱熔融する熱可塑性ポリマーからなる複合材料であることからシャットダウン機能を備え、かつショート温度が高いことから安全性にすぐれた電池用セパレーターとして使用できる。

【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明す

るが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例における試験・評価方法または判定基準は次に示すとおりである。

【0041】(1) 固有粘度

本発明において固有粘度は、次の測定方法によった。即ち、96~98%硫酸100mlにパラアラミド重合体0.5gを溶解した溶液及び96~98%硫酸について、それぞれ毛细管粘度計により30℃にて流動時間を測定し、求められた流動時間の比から次式により固有粘度を求めた。

$$\text{固有粘度} = \ln(T/T_0) / C \quad [\text{単位: dl/g}]$$

ここでTおよびT₀はそれぞれパラアラミド硫酸溶液及び硫酸の流動時間であり、Cはパラアラミド硫酸溶液中のパラアラミド濃度(d l/g)を示す。

【0042】(2) 引張試験

フィルムからダンベル社製ダンベルカッターにて試験片を打ち抜き、インストロンジャパン社製インストロン万能引張試験機モデル4301を用い、JIS K-7127に準じて引張強度を求めた。

【0043】(3) 空隙率

フィルムを正方形に切り取り(一辺の長さL cm)、重量(W g)、厚み(D cm)を測定した。パラアラミドの真比重を1.45 g/cm³と仮定して、次式より空隙率(体積%)を求めた。

$$100 - (W/1.45) / (L^2 \times D)$$

【0044】(4) 透気度

流体がフィルムを透過する度合いを、多孔質材料自動細孔測定システム、Perm-Porometer(製造元、米国、Porous Materials Inc.)を用いて、以下の様に測定した。ステンレス製のメッシュ・サポート板の間に、測定するフィルムを挟み、流体が通過する直径20mmの測定部分に固定する。空気圧を0気圧からゆっくり6気圧まで上げ、3気圧の時の空気の透過量をcc/secで表示した。

【0045】(5) 内部抵抗

フィルムを、セパレーター用に20mm×30mmの大きさに切り取り、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの1対1の混合溶媒に、LiBF₄を溶解(1モル/L濃度)させた電解液を含浸した。厚さ0.2mm、直径17.3mmの白金円盤2枚を各々正、負極とし、セパレーターを電極間に挟み、周波数1kHzにおける、白金円盤の電極間の内部電気抵抗を測定した。

【0046】実施例1

1. ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)の重合
攪拌翼、温度計、窒素流入管および粉体添加口を有する、5リットル(1)のセバブルフラスコを使用し、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)(以後PPTAと略す。)の重合を行った。フラスコを十分乾燥し、N-メチル-2-ピロリドン(以後NMPと略

す。) 4200gを仕込み、200℃で2時間乾燥した塩化カルシウム粉末272.7gを添加して100℃に昇温し、完全に溶解させた。室温に戻して、パラフェニレンジアミン、132.9gを添加し完全に溶解させた。この溶液を20℃±2℃に保ったまま、テレフタル酸ジクロライド243.3gを10分割して約5分おきに添加した。その後も攪拌しながら、溶液を20℃±2℃に保ったまま1時間熟成した。得られた重合液(以後PPTAドープと略す。)は、PPTA濃度6%の液晶相で、光学的異方性を示した。一部をサンプリングして水で再沈してポリマーとして取り出し、得られたPPTAの固有粘度を測定したところ2.01dl/gであった。

【0047】2. 塗工用PPTAドープの調製

上記のPPTAドープ100gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する、500mlのセパラブルフラスコに秤取し、150mlのNMPを徐々に添加した。最終的に、PPTA濃度が2.4重量%の等方相の溶液に調製し、減圧下で脱泡し塗工用ドープとした。

【0048】3. 塗工用熱可塑性ポリマー溶液の調製

平均粒径6μmの低密度ポリオレフィン40wt%の水性ディスパーション(三井石油化学(株)製、ケミパール、M-200)100gを500mlのセパラブルフラスコに入れ、攪拌しながら、アルギン酸ナトリウム(和光純薬(株)製)1.5wt%の水溶液を100g添加し、さらにイソプロピルアルコールを5g添加し、塗工用熱可塑性ポリマー溶液とした。

【0049】4. 多孔質フィルムの作製

上記3の塗工用熱可塑性ポリマー溶液を、テスター産業株式会社製バーコーターにより、塗工速度0.2m/minで厚み0.1mmのPETフィルム上に、膜厚0.07mmで塗工した。次に、上記2.の塗工用ドープを、上記の熱可塑性ポリマー膜の上に、膜厚0.35mmで塗工し膜状物を形成した。次いで40℃の加熱オーブンに約20分間保持した。この間に、PPTAが析出して膜状物は白化した。これをイオン交換水に浸漬し、凝固させた後に、イオン交換水の流水で、4時間洗浄した。洗浄後の湿潤した膜状物を、両面からメタ・アラミド製のフェルトに挟んで、厚さ3mmのアルミ板の上に置き、真空バッグに包んでその回りをシーリング剤でシールし、真空に引きながら、70℃で4時間乾燥しフィルムを得た。

【0050】5. 多孔質フィルムの物性

得られたフィルムは厚みが30μmであった。走査型電子顕微鏡でフィルムを観察したところ、片側は厚みが約15μmで約0.1μm以下のフィブリル状、層状のPPTA樹脂からなる、孔径0.01~0.2μmの空隙を有する多孔質層と、もう一方の片側は、厚みが約15μmの低密度ポリオレフィンの粒子(ケミパールM-2

00)が多孔質のPPTA樹脂で捕捉、固定された層の2層になっていた。このフィルムは、PPTA樹脂が約60重量%、低密度ポリオレフィンが約40重量%からなっていた。そして、得られたフィルムの透気度は5.3cc/sec、内部抵抗は11Ωであった。次に得られたフィルムを熱風オーブン中で150℃で5分間加熱した後の透気度は0cc/sec、内部抵抗は100Ω以上であった。

【0051】6. 電池用セパレーターとしての評価

正極は、ニッケル酸リチウム粉末と炭素質導電材粉末、およびポリフッ化ビニリデンを重量比87:10:3で混合したペースト(NMP溶媒)を、20μmのアルミニウム箔に塗布し、乾燥、プレスして厚さ92μmのシート(充填密度は3.0g/cc)を用いた。負極は、黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンを重量比90:10で混合したペースト(Nメチルピロリドン溶媒)を、10μmの銅箔に塗布し、乾燥、プレスして厚さ110μmのシートを用いた。電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの混合溶媒に、6フッ化リン酸リチウムを溶解(1モル/L濃度)した液を用いた。セパレーターは前項4で作製した多孔質フィルムを用いた。電池は、正極面積が2.34平方cmの平板型構造とし、上記で準備したものをアルゴン雰囲気ボックス内で、負極シート、セパレーター、正極シートの順に重ねた後、セパレーターに電解液を十分に含浸させた。作製した電池を充電電圧4.2V、放電電圧2.75Vで8サイクル繰り返したところ、8サイクル目の放電容量は7.3mAh(放電電流1.5mA)でありサイクル劣化もなく正常に動作した。次に得られたフィルムを熱風オーブン中で150℃で5分間加熱した後、上記の方法で電池用セパレーターとしての評価を行ったが、電池として動作しなかった。即ちシャットダウン機能を有するものであった。

【0052】実施例2

1. 塗工用PPTAドープの調製

実施例1の1.のPPTAドープ100gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管、および液体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコに秤取し、20mlのNMPを徐々に添加した。最終的に、PPTA濃度が5.0重量%の液晶相の溶液に調製し、減圧下で脱泡し塗工用ドープとした。

【0053】2. 塗工用熱可塑性ポリマー溶液の調製

平均粒径6μmの低密度ポリオレフィン40wt%の水性ディスパーション(三井石油化学(株)製、ケミパール、M-200)100gを、500mlのセパラブルフラスコに入れ、攪拌しながら、アルギン酸ナトリウム(和光純薬(株)製)の1.5wt%水溶液を100g添加し、さらにイソプロピルアルコールを5g添加し、塗工用熱可塑性ポリマー溶液とした。

【0054】3. 多孔質フィルムの作製

上記2. の塗工用熱可塑性ポリマー溶液を、テスター産業株式会社製バーコーターにより、塗工速度0.2m/minで厚み0.1mmのPETフィルム上に膜厚0.07mmで塗工した。上記1. の塗工用ドーブを、上記の熱可塑性ポリマー膜の上に、膜厚0.15mmで塗工し膜状物を形成した。次いで、40℃の加熱オーブンに約20分間保持した。この間に、PPTAが析出して膜状物は白化した。これをイオン交換水に浸漬し、凝固させた後に、イオン交換水を流しながら、4時間洗浄した。洗浄後の湿潤状態の膜状物を、両面からメタ・アラミド製のフェルトに挟んで、厚さ3mmのアルミ板の上に置き、真空バッグに包んでその回りをシーリング剤でシールし、真空中に引きながら、70℃で4時間乾燥し多孔質フィルムを得た。

【0055】4. 多孔質フィルムの物性

得られたフィルムは厚みが30μmであった。走査型電子顕微鏡でフィルムを観察したところ、片側は厚みが約15μmで約0.1μm以下のフィブリル状、層状のPPTA樹脂からなり、孔径0.05~0.2μmの空隙を有する多孔質層と、もう一方の片側は厚みが約15μmの低密度ポリオレフィンの粒子（ケミパール、M-200）が多孔質のPPTA樹脂で捕捉、固定された層の2層になっていた。得られたフィルムの透気度は4.7cc/sec、内部抵抗は10Ωであった。次に得られたフィルムを、熱風オーブン中で150℃、5分間加熱した後の透気度は、0cc/sec、内部抵抗は100Ω以上であった。

【0056】実施例3

1. 塗工用PPTAドーブの調製

実施例1の1. のPPTAドーブ100gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管、および液体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコに秤取し、150mlのNMPを徐々に添加した。最終的に、PPTA濃度が2.4重量%の等方相の溶液に調製し、減圧下で脱泡し塗工用ドーブとした。

【0057】2. 塗工用熱可塑性ポリマー溶液の調製

平均粒径6μmの低密度ポリオレフィン40wt%の水性ディスパージョン（三井石油化学（株）製、ケミパール、M-200）を100gを、500mlのセパラブルフラスコに入れ、攪拌しながら、アルギン酸ナトリウム（和光純薬（株）製）の1.5wt%の水溶液を100g添加し、さらにイソプロピルアルコールを5g添加し、塗工用熱可塑性ポリマー溶液とした。

【0058】3. 多孔質フィルムの作製

上記2. の塗工用熱可塑性ポリマー溶液を、テスター産業株式会社製バーコーターにより、塗工速度0.2m/minで、厚み0.1mmのPETフィルム上に、膜厚0.07mmで塗工した後、50℃のオーブンに120分間入れて乾燥した。上記1. の塗工用ドーブを、上記の乾燥した熱可塑性ポリマー膜の上に、膜厚0.35mm

で塗工し膜状物とした。次いで40℃の加熱オーブンに約20分間保持した。この間に、PPTAが析出して膜状物は白化した。これをイオン交換水に浸漬し、凝固させた後に、イオン交換水を流しながら、4時間洗浄した。洗浄後の湿潤した膜状物を、両面からメタ・アラミド製のフェルトに挟んで、厚さ3mmのアルミ板の上に置き、真空バッグに包んでその回りをシーリング剤でシールし、真空中に引きながら、70℃で4時間乾燥し多孔質フィルムを得た。

【0059】4. 多孔質フィルムの物性

得られたフィルムは厚みが30μmであった。走査型電子顕微鏡でフィルムを観察したところ、片側は厚みが約15μmで約0.1μm以下のフィブリル状、層状のPPTA樹脂からなり、孔径0.05~0.2μmの空隙を有する多孔質層であった。もう一方の片側は厚みが約15μmの低密度ポリオレフィンの粒子（ケミパール、M-200）が多孔質のPPTA樹脂で捕捉、固定された層の2層になっていた。得られたフィルムの透気度は4.3cc/sec、内部抵抗は10Ωであった。次に得られたフィルムを熱風オーブン中で150℃で5分間加熱した後の透気度は0cc/sec、内部抵抗は100Ω以上であった。

【0060】実施例4

1. 塗工用PPTAドーブの調製

実施例1の1. のPPTAドーブ100gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管、および液体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコに秤取し、150mlのNMPを徐々に添加した。最終的に、PPTA濃度が2.4重量%の等方相の溶液に調製し、減圧下で脱泡し、塗工用ドーブとした。

【0061】2. 塗工用熱可塑性ポリマー粒子分散液の調製

平均粒径2.5μmの低分子量ポリオレフィン40wt%の水性ディスパージョン（三井石油化学（株）製、ケミパール、W-500）100mlをポリエチレン製のバットに入れ、50℃のオーブンに4時間乾燥した後、電動コーヒーマルで粉末にする。得られた低分子量ポリオレフィンの粉末を500mlのセパラブルフラスコに15g入れ、攪拌しながら、NMPを100g添加し、さらに実施例1の1. のPPTAドーブを、50g添加し、塗工用熱可塑性ポリマー粒子分散液とした。

【0062】3. 多孔質フィルムの作製

上記2. の塗工用熱可塑性ポリマー粒子分散液を、テスター産業株式会社製バーコーターにより、塗工速度0.2m/minで、厚み0.1mmのPETフィルム上に、膜厚0.1mmで塗工した。上記1. の塗工用ドーブを、上記の熱可塑性ポリマー粒子分散膜の上に、膜厚0.35mmで塗工した。40℃の加熱オーブンに約20分間保持した。この間に、PPTAが析出して膜状物は白化した。このフィルムをイオン交換水に浸漬し、凝

固させた後に、イオン交換水を流しながら、4時間洗浄した。洗浄後の湿潤した膜状物を、両面からメタ・アラミド製のフェルトに挟んで、厚さ3mmのアルミ板の上に置き、真空バッグに包んでその回りをシーリング剤でシールし、真空中に引きながら、50℃で7時間乾燥し多孔質フィルムを得た。

【0063】4. 多孔質フィルムの物性

得られたフィルムは厚みが30μmであった。走査型電子顕微鏡でフィルムを観察したところ、片側は厚みが約15μmで約0.1μm以下のフィブリル状、層状のPPTA樹脂からなり、孔径0.05m~0.2μmの空隙を有する多孔質層と、もう一方の片側は厚みが約15μmで低分子量ポリオレフィンの粒子（ケミパール、W-500）が多孔質のPPTA樹脂で捕捉、固定された層の2層になっていた。得られたフィルムの透気度は4.7cc/sec、内部抵抗は10Ωであった。次に得られたフィルムを熱風オープン中で150℃で5分間加熱した後の透気度は0cc/sec、内部抵抗は100Ω以上であった。

【0064】実施例5

1. 塗工用PPTAドープの調製

実施例1の1.のPPTAドープ100gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管、および液体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコに秤取し、150mlのNMPを徐々に添加した。最終的に、PPTA濃度が2.4重量%の等方相の溶液に調製し、減圧下で脱泡し塗工用ドープとした。

【0065】2. 塗工用熱可塑性ポリマー溶液の調製

平均粒径1μmの低分子量ポリオレフィン40wt%の水性ディスパージョン（三井石油化学（株）製、ケミパール、WP-100）100gを、500mlのセパラブルフラスコに入れ、攪拌しながら、アルギン酸ナトリウム（和光純薬（株）製）1.5wt%の水溶液を100g添加し、さらにイソプロピルアルコールを5g添加し、塗工用熱可塑性ポリマー溶液とした。

【0066】3. 多孔質フィルムの作製

上記2.の塗工用熱可塑性ポリマー粒子分散液を、テスター産業株式会社製バーコーターにより、塗工速度0.2m/minで、厚み0.1mmのPETフィルム上に、膜厚0.07mmで塗工した。上記1.の塗工用ドープを、上記の熱可塑性ポリマー粒子分散膜の上に、膜厚0.35mmで塗工し膜状物を形成した。次いで40℃の加熱オープンに約20分間保持した。この間に、PPTAが析出して膜状物は白化した。イオン交換水に浸漬し、凝固させ、その後に、イオン交換水を流しながら、4時間洗浄した。洗浄後の湿潤した膜状物を、両面からメタ・アラミド製のフェルトに挟んで、厚さ3mmのアルミ板の上に置き、真空バッグに包んでその回りをシーリング剤でシールし、真空中に引きながら、70℃で4時間乾燥し多孔質フィルムを得た。

【0067】4. 多孔質フィルムの物性

得られたフィルムは厚みが30μmであった。走査型電子顕微鏡でフィルムを観察したところ、片側は厚みが約15μmで約0.1μm以下のフィブリル状、層状のPPTA樹脂からなり、孔径0.05~0.2μmの空隙を有する多孔質層と、もう一方の片側は厚みが約15μmの低分子量ポリオレフィンの粒子（ケミパール、W-100）が多孔質のPPTA樹脂で捕捉、固定された層の2層になっていた。得られたフィルムの透気度は4.7cc/sec、内部抵抗は10Ωであった。次に得られたフィルムを熱風オープン中で190℃、5分間加熱した後の透気度は0cc/sec、内部抵抗は100Ω以上であった。

【0068】5. 電池用セパレーターとしての評価

正極、負極および電解液として実施例1の6.と同じものを使用し、またセパレーターは前項3.で作製した多孔質フィルムを用いた。電池は、正極面積を2.34平方cmとした平板型構造とし、アルゴン雰囲気ボックス内で、負極シート、セパレーター、正極シートの順に重ねた後、セパレーターに電解液を十分に含浸させた。作製した電池を充電電圧4.2V、放電電圧2.75Vで8サイクル繰り返したところ、8サイクル目の放電容量は7.3mAh（放電電流1.5mA）でありサイクル劣化もなく正常に動作した。

【0069】実施例6

1. 塗工用熱可塑性ポリマー粒子混合PPTAドープの調製

平均粒径2.5μmの低分子量ポリオレフィン40wt%の水性ディスパージョン（三井石油化学（株）製、ケミパール、W-500）100mlをポリエチレン製のバットに入れ、50℃のオープンに4時間乾燥した後、電動コーヒーマルで粉末にする。得られた低分子量ポリオレフィンの粉末4.5gを攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコに秤取し、225mlのNMPを徐々に添加し、さらに攪拌しながら実施例1の1.のPPTAドープを、75g添加し、熱可塑性ポリマー粒子混合PPTAドープの調製、減圧下で脱泡し塗工用ドープとした。本塗工用ドープのPPTA樹脂と熱可塑性ポリマーの割合は等量（重量比）であった。

【0070】2. 多孔質フィルムの作製

上記1.の塗工用熱可塑性ポリマー粒子混合PPTAドープを、テスター産業株式会社製バーコーターにより、塗工速度0.2m/minで、厚み0.1mmのPETフィルム上に、膜厚0.30mmで塗工し膜状物を形成した。40℃の加熱オープンに約20分間保持した。この間に、PPTAが析出して膜状物は白化した。この膜状物をイオン交換水に浸漬し、凝固させた後に、イオン交換水を流しながら、4時間洗浄した。洗浄後の湿潤した膜状物を、両面からメタ・アラミド製のフェルトに挟

んで、厚さ3mmのアルミ板の上に置き、真空バッグに包んでその回りをシーリング剤でシールし、真空に引きながら、50℃で7時間乾燥し多孔質フィルムを得た。

【0071】3. 多孔質フィルムの物性

得られたフィルムは厚みが30μmであった。走査型電子顕微鏡でフィルムを観察したところ、約0.1μm以下のフィブリル状、層状のPPTA樹脂からなり、孔径0.05~0.2μmの空隙を有する多孔質層の中に、低分子量ポリオレフィンの粒子（ケミパール、W-500）が分散していた。得られたフィルムの透気度は4.7cc/sec、内部抵抗は10Ωであった。次に得られたフィルムを熱風オーブン中で150℃で5分間加熱した後の透気度は0cc/sec、内部抵抗は100Ω以上であった。

【0072】4. 電池用セパレーターとしての評価

正極、負極および電解液として実施例1の6.と同じものを使用し、またセパレーターは前項3.で作製した多孔質フィルムを用いた。電池は、正極面積を2.34平方cmとした平板型構造とし、アルゴン雰囲気ボックス内で、負極シート、セパレーター、正極シートの順に重ねた後、セパレーターに電解液を充分に含浸させた。作製した電池を充電電圧4.2V、放電電圧2.75Vで8サイクル繰り返したところ、8サイクル目の放電容量は7.3mAh（放電電流1.5mA）でありサイクル劣化もなく正常に動作した。次に得られたフィルムを熱風オーブン中で150℃で5分間加熱した後、上記の方法で電池用セパレーターとしての評価を行ったが、電池として作動しなかった。

【0073】実施例7

1. 塗工用熱可塑性ポリマー粒子混合PPTAドーブの調製

平均粒径1μmの低分子量ポリオレフィン40wt%の水性ディスパーション（三井石油化学（株）製、ケミパール、W-700）を、100mlのポリエチレン製バットに入れ、50℃のオーブンに4時間乾燥した後、電動コーヒーマルで粉末にした。得られた低分子量ポリオレフィンの粉末4.5gを攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコに秤取し、225mlのNMPを徐々に添加し、さらに攪拌しながら実施例1の1.のPPTAドーブを、75g添加し、熱可塑性ポリマー粒子混合PPTAドーブを調製し、減圧下で脱泡し塗工用ドーブとした。本塗工用ドーブのPPTA樹脂と熱可塑性ポリマーの割合は等量（重量比）であった。

【0074】2. 多孔質フィルムの作製

上記1.の塗工用熱可塑性ポリマー粒子混合PPTAドーブを、テスター産業株式会社製バーコーターにより、塗工速度0.2m/minで、厚み0.1mmのPETフィルム上に、膜厚0.30mmで塗工し膜状物を形成した。40℃の加熱オーブンに約20分間保持した。こ

の間に、PPTAが析出して膜状物は白化した。この膜状物をイオン交換水に浸漬し、凝固させた後に、イオン交換水を流しながら、4時間洗浄した。洗浄後の湿潤した膜状物を、両面からメタ・アラミド製のフェルトに挟んで、厚さ3mmのアルミ板の上に置き、真空バッグに包んでその回りをシーリング剤でシールし、真空に引きながら、50℃で7時間乾燥し多孔質フィルムを得た。

【0075】3. 多孔質フィルムの物性

得られたフィルムは厚みが30μmであった。走査型電子顕微鏡でフィルムを観察したところ、約0.1μm以下のフィブリル状、層状のPPTA樹脂からなり、孔径0.05~0.2μmの空隙を有する多孔質層の中に、低分子量ポリオレフィンの粒子（ケミパール、W-700）が分散していた。得られたフィルムの透気度は4.7cc/sec、内部抵抗は10Ωであった。次に得られたフィルムを熱風オーブン中で190℃で5分間加熱した後の透気度は0cc/sec、内部抵抗は100Ω以上であった。

【0076】比較例1

1. 塗工用ドーブの調製

実施例1の1.のPPTAドーブ100gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管、および液体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコに秤取し、150mlのNMP液を徐々に添加した。最終的に、PPTA濃度が2.4重量%に調製し、減圧下で脱泡し塗工用ドーブとした。

【0077】2. 多孔質フィルムの作製

上記1.の塗工用ドーブを、テスター産業株式会社製バーコーターにより、塗工速度0.2m/minでガラス板上に膜厚0.30mmで塗工し膜状物を形成した。次いで40℃の加熱オーブンに約20分間保持した。この間に、PPTAが析出して膜状物は白化した。このフィルムをイオン交換水に浸漬し凝固させ、その後、イオン交換水を流しながら約4時間洗浄した。洗浄後の湿潤フィルムを、両面からメタ・アラミド製のフェルトに挟んで、厚さ3mmのアルミ板の上に置き、真空バッグに包んでその回りをシーリング剤でシールし、真空に引きながら、120℃で2時間乾燥した。

【0078】3. 多孔質フィルムの物性

得られたフィルムは厚みが11.4μmで空隙率は45%であった。走査型電子顕微鏡でフィルムを観察したところ、約0.1μm以下のフィブリル状、層状のPPTA樹脂からなり、孔径0.05~0.2μmの空隙を有する多孔質フィルムであった。得られたフィルムの透気度を測定したところ、6.7cc/secであった。次にフィルムを熱風オーブン中で170℃で5分間加熱した後、透気度を測定したところ、6.7cc/secで透気性には変化がなかった。

【0079】4. 電池用セパレーターとしての評価

正極、負極および電解液として実施例1の6.と同じも

のを使用し、またセパレーターは前項3. で作製した多孔質フィルムを用いた。電池は、正極面積を2. 34平方cmとした平板型構造とし、アルゴン雰囲気ボックス内で、負極シート、セパレーター、正極シートの順に重ねた後、セパレーターに電解液を十分に含浸させた。作製した電池を充電電圧4. 2V、放電電圧2. 75Vで8サイクル繰り返したところ、8サイクル目の放電容量は7. 3mAh（放電電流1. 5mA）でありサイクル劣化もなく正常に動作した。次に、本多孔質フィルムを熱風オープン中で、190℃、5分間加熱した後、上記と同じ方法で平板電池に本セパレーターを組み込み、電池として充放電サイクルテストを行なった所、正常に動作した。即ちシャットダウン機構が働かなかった。

【0080】参考例1

1. 多孔質フィルムの作製

実施例1と同じ塗工用ドーブを用いて熱可塑性ポリマー（ケミパール、M-200）ドーブを0. 01mm、PPTAドーブを0. 35mmの厚さに塗工し、実施例1と同じ手順でフィルムを得た。

【0081】2. 多孔質フィルムの物性

得られたフィルムは厚みが21μmであった。走査型電子顕微鏡でフィルムを観察したところ、片側は厚みが約15μmで約0. 1μm以下のフィブリル状、層状のPPTA樹脂からなる、孔径0. 01~0. 2μmの空隙を有する多孔質層と、もう一方の片側は、厚みが約6μmの低密度ポリオレフィンの粒子がPPTAのフィブリルで捕捉、固定された層の2層になっていた。本フィルムは、PPTA樹脂が約80重量%、低密度ポリオレフィンが約20重量%からなっていた。得られたフィルムの透気度は5. 3cc/sec、内部抵抗は11Ωであった。次に得られたフィルムを、熱風オープン中で150℃、5分間加熱した後の透気度は2cc/sec、内部抵抗は15Ωであった。即ちシャットダウン機能が不十分であった。

【0082】参考例2

1. 塗工用熱可塑性ポリマー粒子混合PPTAドーブの調製

平均粒径2. 5μmの低分子量ポリオレフィン40wt %の水性ディスパーション（三井石油化学（株）製、ケミパール、W-500）100mlを、ポリエチレン製バットに入れ、50℃のオープンで、4時間乾燥した後、電動コーヒーミルで粉末にした。得られた低分子量

ポリオレフィンの粉末1gを攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコに秤取し、225mlのNMPを徐々に添加し、さらに攪拌しながら実施例1の1. のPPTAドーブを、75g添加し、熱可塑性ポリマー粒子混合PPTAドーブを調製し、減圧下で脱泡して塗工用ドーブとした。本ドーブのPPTA樹脂と低密度ポリオレフィンの割合はPPTA樹脂が約80重量%、低密度ポリオレフィンが約20重量%であった。

【0083】2. 多孔質フィルムの作製

上記1の塗工用熱可塑性ポリマー粒子混合PPTAドーブを、テスター産業株式会社製バーコーターにより、塗工速度0. 2m/minで、厚み、1mmのPETフィルム上に、膜厚0. 30mmで塗工し膜状物を形成した。次いで40℃の加熱オープンに約20分間保持した。この間に、PPTAが析出して膜状物は白化した。この膜状物をイオン交換水に浸漬し、凝固させた後に、イオン交換水を流しながら、4時間洗浄した。洗浄後の湿潤した膜状物を、両面からメタ・アラミド製のフェルトに挟んで、厚さ3mmのアルミ板の上に置き、真空バッグに包んでその回りをシーリング剤でシールし、真空に引きながら、50℃で7時間乾燥した。

【0084】3. 多孔質フィルムの物性

得られたフィルムは厚みが30μmであった。走査型電子顕微鏡でフィルムを観察したところ、約0. 1μm以下のフィブリル状、層状のPPTA樹脂からなり、孔径0. 05~0. 2μmの空隙を有する多孔質層の中に、低分子量ポリオレフィンの粒子（ケミパール、W-500）が分散していた。得られたフィルムの透気度は4. 7cc/sec、内部抵抗は10Ωであった。次に得られたフィルムを、熱風オープン中で150℃、5分間加熱した後の透気度は2cc/sec、内部抵抗は20Ωであった。即ちシャットダウン機能が不十分であった。

【発明の効果】本発明により高耐熱、高剛性、高強度、さらに電気絶縁性というパラアラミドの特長を生かし且つ微細孔を有する多孔質のパラアラミドと、昇温時に加熱溶融する熱可塑性ポリマーとの、少なくとも2つ以上の材料からなるパラアラミド系多孔質フィルムが提供される。かかるパラアラミド系多孔質フィルムはシャットダウン機能を備えた、安全性、耐熱性と機械的特性に優れた電池用セパレーター、特に二次電池用セパレーターとして好適に使用できる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-006453

(43)Date of publication of application : 13.01.1998

(51)Int.Cl.

B32B 27/34
B29C 73/22
B32B 5/32
C08J 9/28
H01M 2/16

(21)Application number : 08-161540

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.06.1996

(72)Inventor : TSUJIMOTO YOSHIFUMI
SHINOHARA YASUO**(54) PARAARAMID POROUS FILM AND CELL SEPARATOR USING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide paraaramid porous film consisting of porous paraaramide with micropores and thermoplastic polymer which melts by heat when heated up, and provide a cell separator with shut-down function using this porous film.

SOLUTION: This paraaramide porous film consists of at least two layers such as a resin layer with a void comprising paraorientated aromatic polyamide and a resin layer with a void comprising thermoplastic polymer. When a temperature rises, the resin of the resin layer comprising the thermoplastic polymer melts and finds its way into the void of the resin layer comprising the paraorientated aromatic polyamide to block the void. Consequently, the resin layer comprising the paraorientated aromatic polyamide maintains its film form. Another objective cell separator is formed by using the porous film.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A resin layer which has a void which consists of Para orientation aromatic polyamide. Thermoplastic polymer.

It is the PARAARAMIDO system porosity film provided with the above, resin which consists of this thermoplastic polymer carries out melting at the time of a rise in heat, a void of a resin layer which consists of Para orientation aromatic polyamide is blockaded, and a resin layer which moreover consists of Para orientation aromatic polyamide maintains film form.

[Claim 2]A resin layer which has a void which consists of Para orientation aromatic polyamide. A void which consists of thermoplastic polymer.

It is the PARAARAMIDO system porosity film provided with the above, resin of a resin layer which consists of this thermoplastic polymer carries out melting at the time of a rise in heat, a void of a resin layer which consists of Para orientation aromatic polyamide is blockaded, and a resin layer which moreover consists of Para orientation aromatic polyamide maintains film form.

[Claim 3]The PARAARAMIDO system porosity film according to claim 1 or 2, wherein resin which consists of thermoplastic polymer is polymer which carries out melting below 250 **.

[Claim 4]In a polar amide system solvent which dissolved a chloride of a layer which consists of a thermoplastic polymer solution which distributed thermoplastic polymer in a solvent, and an alkaline metal or alkaline-earth metals, or a polar urea system solvent, A layer which consists of a dope of the Para orientation aromatic polyamide polymerization liquid manufactured by carrying out the condensation polymerization of the Para orientation aromatic-dicarboxylic-acid halide to Para orientation aromatic diamine, The PARAARAMIDO system porosity film according to any one of claims 1 to 3 obtaining by producing two-layer at least and subsequently drying.

[Claim 5]In a polar amide system solvent which dissolved a chloride of an alkaline metal or alkaline-earth metals, or a polar urea system solvent, In the Para orientation aromatic polyamide polymerization liquid manufactured by carrying out the condensation polymerization of the Para orientation aromatic-dicarboxylic-acid halide to Para orientation aromatic diamine, The PARAARAMIDO system porosity film according to any one of claims 1 to 3 obtaining by producing a dope which distributed a thermoplastic polymer particle and subsequently drying.

[Claim 6]Para orientation aromatic polyamide polymerization liquid a chloride of an alkaline metal or alkaline-earth metals in a polar amide system solvent which dissolved two to 10weight %, or a polar urea system solvent, 0.94-0.99 mol of Para orientation aromatic-dicarboxylic-acid halide is added to 1.00 mol of Para orientation aromatic diamine, The PARAARAMIDO system porosity film according to claim 4 or 5, wherein the Para orientation aromatic polyamide concentration manufactured by carrying out a condensation polymerization at temperature-20 **-50 ** is Para orientation aromatic polyamide polymerization liquid which is 1 to 10%.

[Claim 7]A separator for cells which uses the porosity film according to any one of claims 1 to 6, and is characterized by things.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the PARAARAMIDO system porosity film which consists of a resin layer of the porosity of the Para orientation aromatic polyamide (it may be hereafter called PARAARAMIDO.), and thermoplastic polymer which carries out heat melting at the time of temperature up. It is related with the separator for cells excellent in safety and heat resistance provided with the shutdown function which is a use of this porosity film, and a mechanical property.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although the lithium cell or lithium secondary battery using an electrolysis solution of the non-drainage system is expected very much from the characteristic that the high tension and high energy density are obtained, the problem which is simultaneously inherent, for example, the inside and outside of a cell, -- simplistic -- it is necessary to devise various edfeties for jet of the contents accompanying the rise of the battery temperature to depend These cells have a main structure which impregnated the electrolysis solution which made the separator which consists of a porosity film intervene between right and an anode, and dissolved lithium salt into the void of a film, and in order to solve this problem, the trial which adds various devices to a separator is made.

[0003]As safety measures which a separator can contribute in a rechargeable battery especially, a shutdown and the short characteristic attract attention. Here with a shutdown (it is also called a fuse.). Battery temperature goes up according to troubles, such as overcharge and an external short circuit, a porous film carries out melting, and a hole is closed, and say that current is intercepted, and temperature goes up further, it is called short circuit a hole gets bored with a film greatly and connect with it too hastily again, and the temperature is called short temperature. Shutdown temperature is made low and the separator for cells is urged to make short temperature high.

[0004]Using all the aromatic polyamide polymers excellent in heat resistance, chemical resistance, etc. as this separator material for cells is examined. For example, the manufacturing method of the porosity film is indicated to JP,S59-36939,B and JP,S59-14494,B, and it is suggested that it can be used as a separator for cells. To JP,H5-335005,A, the nonwoven fabric which consists of aramid fibers, and specifically using the Nomex (registered trademark) paper made from du Pont (meta-aramid paper) as a separator of a lithium secondary battery are indicated. Using the nonwoven fabric or paper-like sheet which also becomes JP,H7-78608,A and JP,H7-37571,A from meta-aramid for the separator for cells similarly is proposed.

[0005]However, it does not have a shutdown function only with the above-mentioned aramide films, a nonwoven fabric, or a paper-like sheet, By methods, such as JP,S59-36939,B, a PARAARAMIDO porosity film cannot be obtained industrially, In the nonwoven fabric or paper-like sheet which consist of meta-aramid currently indicated by JP,H7-78608,A etc., the separator which was a thin thickness of 50 micrometers or less substantially, and is difficult to manufacture industrially what has sufficient intensity, and was excellent in the electrical property has not been obtained. Then, conventionally, the possible porosity film of thickness thin as a

separator of a lithium secondary battery is used, for example, Celgard by Hoechst A.G. (registered trademark) is suitably used as a separator of a lithium secondary battery. However, Celgard (registered trademark) of the product made from polyethylene or the product made from polypropylene was lacking in heat resistance, heat resistance was good, and a porosity film which was excellent in the mechanical property was desired.

[0006] On the other hand in respect of problem solving of the safety which prevents the short circuit in the inside and outside of a cell, By attaching the blocking material in which heat melting is possible to the porosity film of thermoplastics at JP,H3-291848,A and JP,H4-1692,B, and covering the fine porous membrane surface by carrying out heat melting of this blocking material, Giving a shutdown function to the separator for cells is proposed. Making polyethylene-system-resin powder adhere to a polypropylene nonwoven at JP,S60-52,A and JP,S60-136161,A, carrying out heat melting of this powder, plugging up the hole of a nonwoven fabric, and giving a shutdown function to the separator for cells is proposed. However, each of these uses thermoplastics for the base material, and fuse temperature had the problem that a use was low limited in respect of safety.

[0007]

[Problem to be solved by the invention] PARAARAMIDO of the porosity in which the purpose of this invention has micropore taking advantage of high heat resistance, high rigidity, high intensity, and the original feature of PARAARAMIDO further of electric insulation, It is in providing the PARAARAMIDO system porosity film which consists of at least two or more materials with the thermoplastic polymer which carries out heat melting at the time of temperature up. Other purposes of this invention are to provide the separator for cells excellent in safety and heat resistance provided with the shutdown function which uses this PARAARAMIDO system porosity film, and a mechanical property, especially the separator for rechargeable batteries.

[0008]

[Means for solving problem] This invention is a porosity film characterized by comprising the following which consists of at least two or more sorts of resin materials with the resin which constitutes a void, The thing concerning the PARAARAMIDO system porosity film at which the resin layer which melting is carried out, and the resin which consists of this thermoplastic polymer enters all over the void of the resin layer which consists of Para orientation aromatic polyamide, blockades this void, and moreover becomes from the Para orientation aromatic polyamide at the time of a rise in heat maintains film form.

The resin layer which has a void which consists of Para orientation aromatic polyamide.
Thermoplastic polymer.

This invention is a porosity film with a resin layer characterized by comprising the following which consists of more than two-layer at least, The thing concerning the PARAARAMIDO system porosity film at which the resin layer which melting is carried out, and resin of the resin layer which consists of this thermoplastic polymer enters all over the void of the resin layer which consists of Para orientation aromatic polyamide, blockades this void, and moreover becomes from the Para orientation aromatic polyamide at the time of a rise in heat maintains film form.

The resin layer which has a void which consists of Para orientation aromatic polyamide.
The void which consists of thermoplastic polymer.

[0009] The thing concerning the porosity film with a layer produced by producing two-layer at least and subsequently drying this invention is characterized by that comprises the following. The layer which the above-mentioned PARAARAMIDO system porosity film becomes from the thermoplastic polymer solution which distributed thermoplastic polymer in the solvent. The dope of the Para orientation aromatic polyamide polymerization liquid manufactured by carrying out the condensation polymerization of the Para orientation aromatic-dicarboxylic-acid halide to Para orientation aromatic diamine in the polar amide system solvent which dissolved the chloride of an alkaline metal or alkaline-earth metals, or a polar urea system solvent. In the polar amide system solvent in which the above-mentioned PARAARAMIDO system porosity film dissolved the chloride of an alkaline metal or alkaline-earth metals, or a polar urea

system solvent, The dope which distributed the thermoplastic polymer particle in the Para orientation aromatic polyamide polymerization liquid manufactured by carrying out the condensation polymerization of the Para orientation aromatic-dicarboxylic-acid halide to Para orientation aromatic diamine is produced, and the porosity film produced by subsequently drying is started.

[0010] This invention relates to the separator for cells which uses the above-mentioned PARAARAMIDO system porosity film. Hereafter, this invention is explained in detail.

[0011]

[Mode for carrying out the invention] The resin layer which has a void which consists of Para orientation aromatic polyamide (PARAARAMIDO) which is one of the fundamental components in this invention means the layer which consists of Para aramid resin of what is called porosity which has mesh shape, particle state, or a porous void. It is that from which PARAARAMIDO is obtained here by the condensation polymerization of Para orientation aromatic diamine and Para orientation aromatic-dicarboxylic-acid halide. An amide bond becomes substantial from the repeating unit combined at least in the orientation according to the para position of an aromatic ring, or it (at least the same axle or the orientation which extends in parallel is to counter directions, such as 4, 4'-biphenylene, 1, 5-naphthalene, 2, and 6-naphthalene).

[0012] Specifically, they are poly (Para Feni rente REFUTARUAMIDO) and poly (and). [paraben] Poly (4, 4'-benzanilide terephthalamide), poly (the Para phenylene- 4, 4'-biphenylene dicarboxylic acid amide), Poly (the Para phenylene- 2, 6-naphthalene-dicarboxylic-acid amide), PARAARAMIDO which has the structure according to the Para orientation type or the Para orientation types, such as poly (2-chloro -**** phenyleneterephthalamide), p phenylenediamine/2, and 6-dichloro p phenylenediamine / terephthalic acid dichloride copolymer, is illustrated.

[0013] In this invention, the resin which consists of thermoplastic polymer which constitutes a void refers to the resin which constitutes mesh shape, particle state or a porous void, and what is called porosity. As thermoplastic polymer, polyolefin resin, an acrylic resin, styrene resin, vinyl chloride resin, etc. are illustrated. In particular, polyolefin resin, such as polyethylene, such as low density polyethylene, high density polyethylene, and linear polyethylene, a gay, random and block polypropylene, and 4-methyl-1-pentene resin, is used suitably. What is necessary is just to carry out melting at the time of temperature up, when using it for the separator for cells which is a use of this invention as resin which consists of thermoplastic polymer. When using it as a separator of a lithium cell, it is more preferred from a point of a shutdown function that it is polymer which carries out melting below 250 **, these -- a simple substance -- or two or more kinds can use it, mixing. And these thermoplastic polymer can be easily made into porosity by using the powder which has the below-mentioned particle diameter.

[0014] 20 micrometers or less of mean particle diameter [10 micrometers or less of] of the thermoplastic polymer particle used for this invention are 6 micrometers or less still more preferably preferably. Limitation in particular does not have the form of particles, and even if spherical, it can be used also in random form. It is distributing uniformly within a porosity film, and a polymer particle twines round the fibril of PARAARAMIDO, and forms the void in prehension and the state where it was fixed.

[0015] The resin layer which has a void which consists of Para orientation aromatic polyamide in this invention, The porosity film which consists of at least two or more sorts of resin materials with the resin which constitutes the void which consists of thermoplastic polymer, For example, the resin which becomes at least one side of the resin layer of porosity PARAAMIDO of fibril state from thermoplastic polymer twines with PARAARAMIDO of the fibril state concerned, it is caught, and what arranges to particle state and forms the void in the whole Para aramid resin layer is said.

[0016] In this invention, thermoplastic polymer may constitute the porous layer. Namely, the porosity film of the resin layer which has a void which consists of Para orientation aromatic polyamide, and the resin layer which has a void which consists of thermoplastic polymer which consists of more than two-layer at least, For example, the resin layer which becomes at least one side of the resin layer of porosity PARAAMIDO of fibril state from thermoplastic polymer

twines with PARAARAMIDO of the fibril state concerned, and is caught, the void is formed, and what is arranged in layers in the whole Para aramid resin layer is said.

[0017]And resin or the resin layer which consists of this thermoplastic polymer carries out melting of the porosity film said to this invention at the time of a rise in heat, and it enters all over the void of the resin layer which consists of Para orientation aromatic polyamide, This void is blockaded, and it has the feature which maintains film form, without the resin layer which moreover consists of Para orientation aromatic polyamide carrying out melting, and the PARAARAMIDO system porosity film of this invention is constituted.

[0018]It explains more concretely about the separator for cells which uses the PARAARAMIDO system porosity film of this invention, and it for below, especially the separator for rechargeable batteries. In a rechargeable battery, a shutdown and the short characteristic are important as mentioned above, shutdown temperature is made low, and the separator for cells is urged to make short temperature high.

[0019]PARAARAMIDO used for this invention does not almost have strength deterioration to the operating temperature of about 200 **, and excelling in heat resistance is known. A form is maintained by self-extinguishing, without carrying out thermofusion to about 500 **, and a pyrolysis is carried out at the temperature beyond it. Therefore, since the pyrolysis temperature of aramid is higher than the pyrolysis temperature of other components currently used for the cell, the short temperature of a cell is decided by other pyrolysis temperature or thermofusion temperature of a component.

[0020]In the separator of the PARAARAMIDO system porosity film of this invention, the particles of thermoplastic polymer twined with fibril state polymer of PARAARAMIDO, were caught, and in layers, on the whole film, it distributed to particle state and they are arranged at least at one side of a film. When a cell carries out a rise in heat locally or on the whole, this thermoplastic polymer carries out melting, it enters into the micropore of a PARAARAMIDO porous layer in capillarity, micropore is stopped, and current is kept from flowing. Also when temperature furthermore rises, since it has entered into the micropore instead of the surface, it does not flow out. Thus, the shutdown of a cell is performed. If the particles of two or more kinds of thermoplastic polymer from which the melting point furthermore differs are used, the temperature requirement where the shutdown of a cell is performed can be made large.

[0021]In the separator for cells, especially the separator for lithium secondary batteries, voidage is high and it is preferred that an aperture is small. For example, even if the oxide wafer of lithium and a transition metal which is the main ingredients of a cathode drops out, if a separator aperture (void) is small enough, problems, such as an internal short, are avoidable. In the porous separator of this invention, 5 micrometers – about 0.01 micrometer in an aperture is about 1–0.01 micrometer on the average, and it is desirable to especially lithium secondary batteries. Since the form of a nonwoven fabric, a paper-like sheet, etc. can also be substituted when an aperture exceeds 5 micrometers, the importance as a porosity film fades.

[0022]The PARAARAMIDO system porosity film of this invention is 5–200 micrometers in thickness. At less than 5 micrometers, intensity runs short of thickness as a film, and handling is difficult. Although handling is so easy as a film that it is thick, a separator with small thickness is desirable in the range which is not short-circuited by a nickel KADONIUMU cell in order to make internal resistance as small as possible in a lithium secondary battery, although there are no restrictions not much. That is, with the separator for lithium secondary batteries, 5–50 micrometers is 5–30 micrometers still more preferably as thickness.

[0023]20 to 90% of voidage is [the PARAARAMIDO system porosity film of this invention] more desirable than the field of the perviousness of an electrolysis solution, solution retention, and ionic permeability. It is 30 to 90% still more preferably. In less than 20%, it becomes insufficient ion's moving and the performance as a cell falls. On the other hand, if 90% is exceeded, the intensity as a film will run short and handling will become difficult.

[0024]In the PARAARAMIDO system porosity film of this invention, the layer of the PARAARAMIDO porosity film which does not carry out thermofusion pays intensity. The tensile strength of the at least 1 direction of this porosity film is a 10–20kg[/mm]² grade, and has the

usual aramid system nonwoven fabric and the performance more than equivalent. Incidentally, although the intensity of meta-aramid paper is a $5\text{--}12\text{kg}/[\text{mm}]^2$ grade, since conglutination between fibrils is not obtained like meta-aramid in PARAARAMIDO, the intensity of commercial PARAARAMIDO paper is an about $0.1\text{--}3\text{kg}/[\text{mm}]^2$ grade, and is not practical as a separator. On the other hand, the main components of the separator of this invention have the outstanding feature which consists of PARAARAMIDO and consists of polymer of the particle state of PARAARAMIDO, and fibril state of having the intensity more than meta-aramid paper equivalent, in spite of being nonwoven fabric state microscopically. Thereby, even if voidage is high, tensile strength practical as a separator and tear strength are maintainable.

[0025]The PARAARAMIDO system porosity film of this invention can be manufactured from the process of following (a) – (e), for example. That is, the solution which distributed thermoplastic polymer, and the polymerization liquid of an aramid simple substance can be produced and manufactured to a multilayer.

[0026](a) Distribute thermoplastic polymer in a solvent and produce this thermoplastic polymer solution. Although a solvent in particular is not limited, water, a drainage system solution, or aramid polymerization liquid can use it industrially.

[0027](b) In the polar amide system solvent which dissolved two to 10weight %, or a polar urea system solvent, the chloride of an alkaline metal or alkaline-earth metals, 0.94–0.99 mol of Para orientation aromatic-dicarboxylic-acid halide is added to 1.00 mol of Para orientation aromatic diamine, and it is temperature. – The Para orientation aromatic polyamide concentration manufactured by carrying out a condensation polymerization at 20°C – 50°C at 1 to 10%. Intrinsic viscosity produces the dope of the Para orientation aromatic polyamide polymerization liquid which is $1.0\text{--}2.8\text{ dl/g}$ on the above-mentioned thermoplastic film, and forms a filmy material. The above-mentioned process (a) and (b) can be manufactured even if an order is reverse. They are also three layers of (b) also as three layers, (a), (b), and (a), (a), and (b).

[0028](c) Hold this filmy material to the temperature of not less than 20°C , and fixed humidity, and you deposit PARAARAMIDO, and make it immersed into a solidified solution after that. Or it is immersed into a solidified solution, deposit and coagulation of PARAARAMIDO are performed simultaneously, and a humid filmy material is obtained. Although a solidified solution in particular is not limited with a drainage system solution or an alcohol system solution, since a solvent recovery process is simplified industrially, those [its] who use the drainage system solution or alcohol system solution which consists of a solvent used for an aramid polymerization solution are advantageous. Specifically, it is solution of a polar amide system solvent or a polar urea system solvent. Although N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone (it may abbreviate to NMP hereafter.), or tetramethyl urea is mentioned as these solvents, it is not limited to these.

[0029](d) Wash and remove the chloride of a solvent, an alkaline metal, or alkaline-earth metals from the humid filmy material in which PARAARAMIDO deposited. After distilling a solvent out of the method of a filmy material being immersed in a solution and eluting a solvent and a chloride, and a filmy material, by evaporation, the method of eluting a chloride, etc. are adopted as a removing method. As [both] a solution when eluting a solvent or a chloride, since water, a drainage system solution, or an alcohol system solution can dissolve a solvent and a chloride, it is desirable.

[0030](e) A solvent and the filmy material from which the chloride was removed carry out fixed length desiccation below with the melting temperature of the polymer which carries out heat melting, and can manufacture the porosity film made into the purpose. Since a film tends to contract at the time of desiccation, if it pressurizes uniformly, contraction is controlled and it dries, a smooth and beautiful film will be obtained.

[0031]The range is decided to the amount of PARAARAMIDO (still more correctly amide group in PARAARAMIDO) like the after-mentioned in the fine aggregate chloride content of the alkaline metal in the PARAARAMIDO solution in a process (b), or alkaline-earth metals. If less than 2 weight % is [the chloride of an alkaline metal or alkaline-earth metals] insufficient as for the solubility of PARAARAMIDO and it generally exceeds 10 weight %, the chloride of an alkaline

metal or alkaline-earth metals does not dissolve in a polar amide system solvent or a polar urea system solvent. In less than 1 weight %, productivity falls remarkably and PARAARAMIDO concentration becomes disadvantageous industrially. If PARAARAMIDO exceeds 10 weight %, PARAARAMIDO will deposit and it will not become a stable PARAARAMIDO solution.

[0032] PARAARAMIDO in a process (b) is expressed with intrinsic viscosity (in this invention, intrinsic viscosity means what is defined later.), and says PARAARAMIDO which shows the value of 1.7 – 2.5 dl/g preferably 1.0 to 2.8 dl/g. Film strength with intrinsic viscosity sufficient by 1.0 or less dl/g is not obtained. If intrinsic viscosity exceeds 2.8 dl/g, it will be hard to become a stable PARAARAMIDO solution, and PARAARAMIDO deposits and film-ization becomes difficult.

[0033] If the Para orientation aromatic diamine used for the condensation polymerization of PARAARAMIDO in a process (b) is illustrated, A p phenylenediamine, 4, 4'-diaminobiphenyl, 2-methyl-p phenylenediamine, 2-chloro-p phenylenediamine, 2, 6-dichloro-p phenylenediamine, 2, 6-naphthalenediamine, 1, 5-naphthalenediamine, 4, 4'-diaminobenzanilide, 3, 4'-diaminodiphenyl ether, etc. can be mentioned. Para orientation aromatic diamine can mix one sort or two sorts, and can present a condensation polymerization with them.

[0034] If the Para orientation aromatic-dicarboxylic-acid halide used for the condensation polymerization of PARAARAMIDO in a process (b) is illustrated, Terephthalic acid dichloride, the biphenyl 4, 4'-dicarboxylic acid chloride, 2-chloroterephthalic acid dichloride, 2, 5-dichloroterephthalic acid dichloride, 2-methylterephthalic acid dichloride, 2, 6-naphthalene-dicarboxylic-acid chloride, 1, and 5-naphthalene-dicarboxylic-acid chloride etc. can be mentioned. Para orientation aromatic diamine can mix one sort or two sorts, and can present a condensation polymerization with them.

[0035] In a process (b), the condensation polymerization of PARAARAMIDO is performed in a polar amide system solvent or a polar urea system solvent. Although N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone, or tetramethyl urea is mentioned as these solvents, it is not limited to these.

[0036] In a process (b), the chloride of an alkaline metal or alkaline-earth metals is suitably used in order to improve the solubility to the solvent of PARAARAMIDO. As an example, although a lithium chloride or a calcium chloride is mentioned, it is not limited to these.

[0037] The addition to the polymerization system of the above-mentioned chloride has the preferred range of 0.5–6.0 mol per 1.0 mol of amide groups generated by a condensation polymerization, and its range which is 1.0–4.0 mol is more preferred. A chloride becomes insufficient [less than 0.5 mol / the solubility of PARAARAMIDO to generate]. Since the dissolved amount to the solvent of a chloride will be substantially exceeded if 6.0 mol is exceeded, it is not desirable.

[0038] The porosity film of this invention does not produce independently the dope of thermoplastic polymer dispersion liquid and the polymerization liquid of aramid, It can manufacture also by producing the dope which distributed thermoplastic polymer and performing the process of above-mentioned (c) – (e) similarly into the aramid polymerization liquid of the above (b). In this case, in order to make a shutdown function act effectively, it is preferred to distribute thermoplastic polymer of 30 to 300 weight section to aramid polymer. If it is less than 30 weight sections, it may not work in shutdown functional 10 minutes, and if 300 weight sections are exceeded, the intensity of a film will become low and handling will become difficult.

[0039] Thus, the aramid system porosity film of this invention obtained, It has high heat resistance, high rigidity, high intensity, and the feature of PARAARAMIDO further called electric insulation, And it can be used as a separator for cells which was suitable for SEPARATA for cells since it had micropore, and was provided with the shutdown function since it was a composite material which consists of thermoplastic polymer which carries out heat melting at the time of temperature up, and was excellent in safety since short temperature was high.

[0040]

[Working example] Hereafter, although an embodiment explains this invention concretely, this invention is not limited to these embodiments. The examination and valuation method, or judging standard in an embodiment and a comparative example is as being shown below.

[0041](1) In intrinsic viscosity this invention, intrinsic viscosity was based on the following measuring method. That is, about the solution and 96 to 98% sulfuric acid which dissolved the PARAARAMIDO polymer 0.5g in 100 ml of sulfuric acid 96 to 98%, flowing time was measured at 30 ** with the capillary viscometer, respectively, and it asked for intrinsic viscosity with the following formula from the ratio of the found flowing time.

Intrinsic viscosity = $\ln(T/T_0)/C$ [unit: dl/g]

T and T_0 is the flowing time of a PARAARAMIDO sulfuric acid solution and sulfuric acid here, respectively, and C shows the PARAARAMIDO concentration (dl/g) in a PARAARAMIDO sulfuric acid solution.

[0042](2) The specimen was pierced by the dumbbell cutter by a dumbbell company from the tensile test film, and it asked for tensile strength according to JISK-7127 using the Instron Japan Instron omnipotent tension tester model 4301.

[0043](3) The voidage film was cut off in the shape of a square (the length Lcm of one side), and weight (Wg) and thickness (Dcm) were measured. It asked for voidage (volume %) from the following formula, having assumed the true specific gravity of PARAARAMIDO to be 1.45g/cm³.
 $100 - (W/1.45)/(L^2 \times D)$

[0044](4) The air permeability fluid measured as follows the degree which penetrates a film using a porous material automatic fine-pores measurement system and Perm-Porometer (the manufacturer, U.S., Porous Materials Inc.). The film measured between the mesh supporting plates made from stainless steel is fixed to a measured part with a diameter of 20 mm which **** and a fluid pass. pneumatic pressure was slowly boiled from 0 atmosphere, it raised to 6 atmospheres, and the transmission quantity of the air at the time of 3 atmospheres was displayed in cc/sec.

[0045](5) The internal resistance film was cut off in size of 20 mm x 30 mm for separators, and the electrolysis solution made to dissolve LiBF₄ in the mixed solvent of 1 to 1 of ethylene carbonate and dimethyl carbonate (1 mol / L concentration) was impregnated. Two platinum disks 0.2 mm in thickness and 17.3 mm in diameter were respectively used as positive and an anode, and the inter-electrode inner electrical resistance of the platinum disk [in / for a separator / to inter-electrode / **** and the frequency of 1 kHz] was measured.

[0046]The separable flask of 5 l. (l) which has the polymerization impeller, the thermometer, nitrogen inhalant canal, and granular material addition opening of embodiment 11. poly (Para Feni rente REFUTARUAMIDO) was used, and the poly (Para Feni rente REFUTARUAMIDO) (it abbreviates to PPTA henceforth.) polymerization was performed. The flask was dried enough, 4200 g of N-methyl-2-pyrrolidone (it abbreviates to NMP henceforth.) was taught, the calcium chloride powder 272.7g dry at 200 ** for 2 hours was added, temperature up was carried out to 100 **, and it was made to dissolve thoroughly. It returned to the room temperature, a p phenylenediamine and 132.9 g were added, and it was made to dissolve thoroughly. Keeping this solution at 20 ** **2 **, 243.3 g of terephthalic acid dichloride was divided into ten, and it added every about 5 minutes. It riped for 1 hour, keeping a solution at 20 ** **2 **, agitating also after that. The obtained polymerization liquid (it abbreviates to a PPTA dope henceforth.) is a liquid crystal phase of 6% of PPTA concentration, and showed optical anisotropy. It was 2.01 dl/g when the intrinsic viscosity of PPTA obtained by sampling a part, reprecipitating with water and taking out as polymer was measured.

[0047]2. 100 g of PPTA dopes of the preparation above of the PPTA dope for coatings were scaled to the 500-ml separable flask which has an impeller, a thermometer, a nitrogen inhalant canal, and a liquid addition opening, and 150-ml NMP was added gradually. It prepared eventually in the solution of the isotropic phase whose PPTA concentration is 2.4 weight %, defoamed under decompression, and was considered as the dope for coatings.

[0048]3. lower density polyolefine 40wt% of aqueous dispersion (the product made from Mitsui Petrochemistry.) with a preparation mean particle diameter of 6 micrometers of the thermoplastic polymer solution for coatings Having put CHEMIPEARL and M-200 100g into a 500-ml separable flask, and stirring it, sodium alginate (made by Wako Pure Chem) 1.5wt% of

solution [100g of] was added, 5g of isopropyl alcohol was added further, and it was considered as the thermoplastic polymer solution for coatings.

[0049]4. The thermoplastic polymer solution for coatings of the production above 3 of a porosity film was coated on the 0.1-mm-thick PET film by coating speed 0.2 m/min by the bar coating machine by tester industrial incorporated company at 0.07 mm of thickness. Next, the dope for coatings of above-mentioned 2. was coated by 0.35 mm of thickness on the above-mentioned thermoplastic polymer membrane, and the filmy material was formed. Subsequently, it held for about 20 minutes in 40 °C heating oven. In the meantime, PPTA deposited and the filmy material was milked. After immersing this in ion exchange water and solidifying it, the stream of ion exchange water washed for 4 hours. Having inserted into the felt made from meta-aramid the filmy material after washing which carried out moistness from both sides, having placed it on the 3-mm-thick aluminum board, having wrapped in the vacuum bag, having carried out the seal of the surroundings of it by the sealing agent, and lengthening to a vacuum, it dried at 70 °C for 4 hours, and the film was obtained.

[0050]5. The physical-properties profitable film of the porosity film was 30 micrometers in thickness. The porous layer which has a void with the aperture of 0.01–0.2 micrometer where, as for one side, thickness consists of about 0.1 micrometer or less of fibril state, and stratified PPTA resin at about 15 micrometers when a film is observed with a scanning electron microscope. Another one side had become two-layer [of the layer which the particles (CHEMIPEARL M-200) of lower density polyolefine about 15 micrometers thick were caught by porous PPTA resin, and was fixed]. As for this film, in PPTA resin, lower density polyolefine consisted of about 40 weight % about 60weight %. And the air permeability of the obtained film was 5.3cc/sec, and internal resistance was 11ohms. Next, the air permeability after heating the obtained film for 5 minutes at 150 °C in hot wind oven was 0cc/sec, and internal resistance was not less than 100ohms.

[0051]6. The evaluation cathode as a separator for cells, The paste (NMP solvent) which mixed nickel-acid-lithium powder, carbonaceous conducting material powder, and polyvinylidene fluoride by the weight ratio 87:10:3 was applied to 20-micrometer aluminium foil, it dried and pressed and the 92-micrometer-thick sheet (pack density is 3.0g/cc) was used. The anode applied to 10-micrometer copper foil the paste (N methyl-pyrrolidone solvent) which mixed polyvinylidene fluoride with graphite powder by the weight ratio 90:10, it dried, it pressed and the 110-micrometer-thick sheet was used for it. The liquid which dissolved 6 phosphorus-fluoride acid lithium in the mixed solvent of ethylene carbonate, dimethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate (1 mol / L concentration) was used for the electrolysis solution. The separator used the porosity film produced for the preceding clause 4. A cell is made into the monotonous mold structure whose cathode area is 2.34 square centimeters, and after piling up what was prepared above in order of a negative electrode sheet, a separator, and a positive electrode sheet in an argon atmosphere box, the separator was made to fully impregnate an electrolysis solution. With the charge voltages 4.2V and the discharge voltage 2.75V, at 8 cycle ***** and the time, the service capacity of 8 cycle eye was 7.3mAH (1.5 mA of discharge current), does not have cycle degradation, either and operated the produced cell normally. Next, after heating the obtained film for 5 minutes at 150 °C in hot wind oven, evaluation as a separator for cells was performed by the above-mentioned method, but it did not operate as a cell. That is, it has a shutdown function.

[0052]100 g of PPTA dopes of 1. of the preparation embodiments 1 of the PPTA dope for embodiment 21. coatings were scaled to an impeller, a thermometer, a nitrogen inhalant canal, and the 500-ml separable flask that has a liquid addition opening, and 20-ml NMP was added gradually. It prepared eventually in the solution of the liquid crystal phase whose PPTA concentration is 5.0 weight %, defoamed under decompression, and was considered as the dope for coatings.

[0053]2. lower density polyolefine 40wt% of aqueous dispersion (the product made from Mitsui Petrochemistry.) with a preparation mean particle diameter of 6 micrometers of the thermoplastic polymer solution for coatings Having put CHEMIPEARL and M-200 100g into a 500-ml separable flask, and stirring it, 100g of 1.5wt% solution of sodium alginate (made by Wako

Pure Chem) was added, 5g of isopropyl alcohol was added further, and it was considered as the thermoplastic polymer solution for coatings.

[0054]3. The thermoplastic polymer solution for coatings of production above-mentioned 2. of a porosity film was coated on the 0.1-mm-thick PET film by coating speed 0.2 m/min by the bar coating machine by tester industrial incorporated company at 0.07 mm of thickness. The dope for coatings of above-mentioned 1. was coated by 0.15 mm of thickness on the above-mentioned thermoplastic polymer membrane, and the filmy material was formed. Subsequently, it held for about 20 minutes in 40 ** heating oven. In the meantime, PPTA deposited and the filmy material was milked. It washed for 4 hours, pouring ion exchange water, after immersing this in ion exchange water and solidifying it. Having inserted the filmy material of the damp or wet condition after washing into the felt made from meta-aramid from both sides, having placed it on the 3-mm-thick aluminum board, having wrapped in the vacuum bag, having carried out the seal of the surroundings of it by the sealing agent, and lengthening to a vacuum, it dried at 70 ** for 4 hours, and the porosity film was obtained.

[0055]4. The physical-properties profitable **** film of the porosity film was 30 micrometers in thickness. The porous layer which has a void with the aperture of 0.05-0.2 micrometer by thickness consisting of about 0.1 micrometer or less of fibril state, and stratified PPTA resin at about 15 micrometers, as for one side when a film is observed with a scanning electron microscope, Another one side had become two-layer [of the layer which the particles (CHEMIPEARL, M-200) of lower density polyolefine about 15 micrometers thick were caught by porous PPTA resin, and was fixed]. The air permeability of the obtained film was 4.7cc/sec, and internal resistance was 10ohms. Next, the air permeability after heating 150 ** of obtained films for 5 minutes in hot wind oven was 0cc/sec, and internal resistance was not less than 100ohms.

[0056]Embodiment 31. 100 g of PPTA dopes of 1. of the preparation embodiments 1 of the PPTA dope for coatings were scaled to an impeller, a thermometer, a nitrogen inhalant canal, and the 500-ml separable flask that has a liquid addition opening, and 150-ml NMP was added gradually. It prepared eventually in the solution of the isotropic phase whose PPTA concentration is 2.4 weight %, defoamed under decompression, and was considered as the dope for coatings.

[0057]2. lower density polyolefine 40wt% of aqueous dispersion (the product made from Mitsui Petrochemistry.) with a preparation mean particle diameter of 6 micrometers of the thermoplastic polymer solution for coatings Having put CHEMIPEARL and M-200 into a 500-ml separable flask, and stirring 100 g for them, 100g of 1.5wt% of sodium alginate (made by Wako Pure Chem) solution was added, 5g of isopropyl alcohol was added further, and it was considered as the thermoplastic polymer solution for coatings.

[0058]3. By the bar coating machine by tester industrial incorporated company, by coating speed 0.2 m/min, on the 0.1-mm-thick PET film, after coating the thermoplastic polymer solution for coatings of production above-mentioned 2. of a porosity film by 0.07 mm of thickness, it was put into 50 ** oven for 120 minutes, and was dried. On the above-mentioned dry thermoplastic polymer membrane, the dope for coatings of above-mentioned 1. was coated by 0.35 mm of thickness, and was used as the filmy material. Subsequently, it held for about 20 minutes in 40 ** heating oven. In the meantime, PPTA deposited and the filmy material was milked. It washed for 4 hours, pouring ion exchange water, after immersing this in ion exchange water and solidifying it. Having inserted into the felt made from meta-aramid the filmy material after washing which carried out moistness from both sides, having placed it on the 3-mm-thick aluminum board, having wrapped in the vacuum bag, having carried out the seal of the surroundings of it by the sealing agent, and lengthening to a vacuum, it dried at 70 ** for 4 hours, and the porosity film was obtained.

[0059]4. The physical-properties profitable **** film of the porosity film was 30 micrometers in thickness. When the film was observed with the scanning electron microscope, one side was a porous layer which has a void with the aperture of 0.05-0.2 micrometer by thickness consisting of about 0.1 micrometer or less of fibril state, and stratified PPTA resin at about 15 micrometers. Another one side had become two-layer [of the layer which the particles (CHEMIPEARL, M-200) of lower density polyolefine about 15 micrometers thick were caught by porous PPTA resin, and was fixed]. The air permeability of the obtained film was 4.3cc/sec, and

internal resistance was 10ohms. Next, the air permeability after heating the obtained film for 5 minutes at 150 ** in hot wind oven was 0cc/sec, and internal resistance was not less than 100ohms.

[0060]100 g of PPTA dopes of 1. of the preparation embodiments 1 of the PPTA dope for embodiment 41. coatings were scaled to an impeller, a thermometer, a nitrogen inhalant canal, and the 500-ml separable flask that has a liquid addition opening, and 150-ml NMP was added gradually. It prepared eventually in the solution of the isotropic phase whose PPTA concentration is 2.4 weight %, defoamed under decompression, and was considered as the dope for coatings.

[0061]2. low-molecular-weight polyolefine 40wt% of aqueous dispersion (the product made from Mitsui Petrochemistry.) with a preparation mean particle diameter of 2.5 micrometers of the thermoplastic polymer particle dispersion liquid for coatings After putting CHEMIPEARL and W-500 100ml into the bat made from polyethylene and drying in 50 ** oven for 4 hours, it powders with an electric coffee mill. 15g of powder of the obtained low-molecular-weight polyolefine was put into a 500-ml separable flask, stirring, further, 100g of NMP(s) were added, 50g added, and the PPTA dope of 1. of Embodiment 1 was used as the thermoplastic polymer particle dispersion liquid for coatings.

[0062]3. The thermoplastic polymer particle dispersion liquid for coatings of production above-mentioned 2. of a porosity film were coated on the 0.1-mm-thick PET film by coating speed 0.2 m/min by the bar coating machine by tester industrial incorporated company at 0.1 mm of thickness. The dope for coatings of above-mentioned 1. was coated by 0.35 mm of thickness on the above-mentioned thermoplastic polymer particle dispersion film. It held for about 20 minutes in 40 ** heating oven. In the meantime, PPTA deposited and the filmy material was milked. It washed for 4 hours, pouring ion exchange water, after immersing this film in ion exchange water and solidifying it. Having inserted into the felt made from meta-aramid the filmy material after washing which carried out moistness from both sides, having placed it on the 3-mm-thick aluminum board, having wrapped in the vacuum bag, having carried out the seal of the surroundings of it by the sealing agent, and lengthening to a vacuum, it dried at 50 ** for 7 hours, and the porosity film was obtained.

[0063]4. The physical-properties profitable **** film of the porosity film was 30 micrometers in thickness. The porous layer which has a void with the aperture of 0.05 m - 0.2 micrometer by thickness consisting of about 0.1 micrometer or less of fibril state, and stratified PPTA resin at about 15 micrometers, as for one side when a film is observed with a scanning electron microscope, As for another one side, thickness had become two-layer [of the layer which the particles (CHEMIPEARL, W-500) of low-molecular-weight polyolefine were caught by porous PPTA resin, and was fixed at about 15 micrometers]. The air permeability of the obtained film was 4.7cc/sec, and internal resistance was 10ohms. Next, the air permeability after heating the obtained film for 5 minutes at 150 ** in hot wind oven was 0cc/sec, and internal resistance was not less than 100ohms.

[0064]100 g of PPTA dopes of 1. of the preparation embodiments 1 of the PPTA dope for embodiment 51. coatings were scaled to an impeller, a thermometer, a nitrogen inhalant canal, and the 500-ml separable flask that has a liquid addition opening, and 150-ml NMP was added gradually. It prepared eventually in the solution of the isotropic phase whose PPTA concentration is 2.4 weight %, defoamed under decompression, and was considered as the dope for coatings.

[0065]2. low-molecular-weight polyolefine 40wt% of aqueous dispersion (the product made from Mitsui Petrochemistry.) with a preparation mean particle diameter of 1 micrometer of the thermoplastic polymer solution for coatings Having put CHEMIPEARL and WP-100 100g into a 500-ml separable flask, and stirring it, sodium alginate (made by Wako Pure Chem) 1.5wt% of solution [100g of] was added, 5g of isopropyl alcohol was added further, and it was considered as the thermoplastic polymer solution for coatings.

[0066]3. The thermoplastic polymer particle dispersion liquid for coatings of production above-mentioned 2. of a porosity film were coated on the 0.1-mm-thick PET film by coating speed 0.2 m/min by the bar coating machine by tester industrial incorporated company at 0.07 mm of

thickness. The dope for coatings of above-mentioned 1. was coated by 0.35 mm of thickness on the above-mentioned thermoplastic polymer particle dispersion film, and the filmy material was formed. Subsequently, it held for about 20 minutes in 40 °C heating oven. In the meantime, PPTA deposited and the filmy material was milked. It is immersed in ion exchange water and it was solidified, and it washed after that for 4 hours, pouring ion exchange water. Having inserted into the felt made from meta-aramid the filmy material after washing which carried out moistness from both sides, having placed it on the 3-mm-thick aluminum board, having wrapped in the vacuum bag, having carried out the seal of the surroundings of it by the sealing agent, and lengthening to a vacuum, it dried at 70 °C for 4 hours, and the porosity film was obtained.

[0067]4. The physical-properties profitable film of the porosity film was 30 micrometers in thickness. The porous layer which has a void with the aperture of 0.05–0.2 micrometer by thickness consisting of about 0.1 micrometer or less of fibril state, and stratified PPTA resin at about 15 micrometers, as for one side when a film is observed with a scanning electron microscope, Another one side had become two-layer [of the layer which the particles (CHEMIPEARL, W-100) of low-molecular-weight polyolefine about 15 micrometers thick were caught by porous PPTA resin, and was fixed]. The air permeability of the obtained film was 4.7cc/sec, and internal resistance was 10ohms. Next, the air permeability after heating 190 °C of obtained films for 5 minutes in hot wind oven was 0 cc/sec, and internal resistance was not less than 100ohms.

[0068]5. Using [and] the same thing as 6. of Embodiment 1 as the evaluation cathode, anode, and electrolysis solution as a separator for cells, the separator used the porosity film produced by preceding clause 3. After making a cell into the monotonous mold structure which made cathode area 2.34 square centimeters and piling up in order of a negative electrode sheet, a separator, and a positive electrode sheet in an argon atmosphere box, the separator was made to fully impregnate an electrolysis solution. With the charge voltages 4.2V and the discharge voltage 2.75V, at 8 cycle ***** and the time, the service capacity of 8 cycle eye was 7.3mAH (1.5 mA of discharge current), does not have cycle degradation, either and operated the produced cell normally.

[0069]low-molecular-weight polyolefine 40wt% of aqueous dispersion (the product made from Mitsui Petrochemistry.) with a preparation mean particle diameter of 2.5 micrometers of the thermoplastic polymer particle mixing PPTA dope for embodiment 61. coatings After putting CHEMIPEARL and W-500 100ml into the bat made from polyethylene and drying in 50 °C oven for 4 hours, it powders with an electric coffee mill. The powder 4.5g of the obtained low-molecular-weight polyolefine An impeller, a thermometer, It scales to the 500-ml separable flask which has a nitrogen inhalant canal and a liquid addition opening, Having added gradually and agitating 225-ml NMP further, 75g added, and the PPTA dope of 1. of Embodiment 1 was defoamed under preparation of a thermoplastic polymer particle mixing PPTA dope, and decompression, and was considered as the dope for coatings. The rate of PPTA resin of the dope for these coatings and thermoplastic polymer was equivalent weight (weight ratio).

[0070]2. The thermoplastic polymer particle mixing PPTA dope for coatings of production above-mentioned 1. of a porosity film was coated on the 0.1-mm-thick PET film by coating speed 0.2 m/min by the bar coating machine by tester industrial incorporated company at 0.30 mm of thickness, and the filmy material was formed. It held for about 20 minutes in 40 °C heating oven. In the meantime, PPTA deposited and the filmy material was milked. It washed for 4 hours, pouring ion exchange water, after immersing this filmy material in ion exchange water and solidifying it. Having inserted into the felt made from meta-aramid the filmy material after washing which carried out moistness from both sides, having placed it on the 3-mm-thick aluminum board, having wrapped in the vacuum bag, having carried out the seal of the surroundings of it by the sealing agent, and lengthening to a vacuum, it dried at 50 °C for 7 hours, and the porosity film was obtained.

[0071]3. The physical-properties profitable film of the porosity film was 30 micrometers in thickness. When the film was observed with the scanning electron microscope, it consisted of about 0.1 micrometer or less of fibril state, and stratified PPTA resin, and the particles (CHEMIPEARL, W-500) of low-molecular-weight polyolefine were distributing in the porous layer

which has a void with the aperture of 0.05–0.2 micrometer. The air permeability of the obtained film was 4.7cc/sec, and internal resistance was 10ohms. Next, the air permeability after heating the obtained film for 5 minutes at 150 °C in hot wind oven was 0cc/sec, and internal resistance was not less than 100ohms.

[0072]4. Using [and] the same thing as 6. of Embodiment 1 as the evaluation cathode, anode, and electrolysis solution as a separator for cells, the separator used the porosity film produced by preceding clause 3. After making a cell into the monotonous mold structure which made cathode area 2.34 square centimeters and piling up in order of a negative electrode sheet, a separator, and a positive electrode sheet in an argon atmosphere box, the separator was made to fully impregnate an electrolysis solution. With the charge voltages 4.2V and the discharge voltage 2.75V, at 8 cycle ***** and the time, the service capacity of 8 cycle eye was 7.3mAH (1.5 mA of discharge current), does not have cycle degradation, either and operated the produced cell normally. Next, after heating the obtained film for 5 minutes at 150 °C in hot wind oven, evaluation as a separator for cells was performed by the above-mentioned method, but it did not operate as a cell.

[0073]low-molecular-weight polyolefine 40wt% of aqueous dispersion (the product made from Mitsui Petrochemistry.) with a preparation mean particle diameter of 1 micrometer of the thermoplastic polymer particle mixing PPTA dope for embodiment 71. coatings CHEMIPEARL and W-700 were powdered with the electric coffee mill, after putting into the 100-ml bat made from polyethylene and drying in 50 °C oven for 4 hours. The powder 4.5g of the obtained low-molecular-weight polyolefine An impeller, a thermometer, It scales to the 500-ml separable flask which has a nitrogen inhalant canal and a liquid addition opening, 75g of PPTA dopes of 1. of Embodiment 1 were added having added gradually and agitating 225-ml NMP further, the thermoplastic polymer particle mixing PPTA dope was prepared, and it defoamed under decompression, and was considered as the dope for coatings. The rate of PPTA resin of the dope for these coatings and thermoplastic polymer was equivalent weight (weight ratio).

[0074]2. A thermoplastic polymer particle mixing PPTA dope for coatings of production above-mentioned 1. of a porosity film was coated on a 0.1-mm-thick PET film by coating speed 0.2 m/min by a bar coating machine by tester industrial incorporated company at 0.30 mm of thickness, and a filmy material was formed. It held for about 20 minutes in 40 °C heating oven. In the meantime, PPTA deposited and a filmy material was milked. It washed for 4 hours, pouring ion exchange water, after immersing this filmy material in ion exchange water and solidifying it. Having inserted into felt made from meta-aramid a filmy material after washing which carried out moistness from both sides, having placed it on a 3-mm-thick aluminum board, having wrapped in a vacuum bag, having carried out the seal of the surroundings of it by a sealing agent, and lengthening to a vacuum, it dried at 50 °C for 7 hours, and a porosity film was obtained.

[0075]3. A physical-properties profitable **** film of a porosity film was 30 micrometers in thickness. When a film was observed with a scanning electron microscope, it consisted of about 0.1 micrometer or less of fibril state, and stratified PPTA resin, and particles (CHEMIPEARL, W-700) of low-molecular-weight polyolefine were distributing in a porous layer which has a void with an aperture of 0.05–0.2 micrometer. Air permeability of an obtained film was 4.7cc/sec, and internal resistance was 10ohms. Next, air permeability after heating an obtained film for 5 minutes at 190 °C in hot wind oven was 0cc/sec, and internal resistance was not less than 100ohms.

[0076]Comparative example 11. 100 g of PPTA dopes of 1. of the preparation embodiments 1 of the dope for coatings were scaled to an impeller, a thermometer, a nitrogen inhalant canal, and the 500-ml separable flask that has a liquid addition opening, and 150 ml of NMP liquid was added gradually. Eventually, PPTA concentration prepared to 2.4weight %, defoamed under decompression, and considered it as the dope for coatings.

[0077]2. The dope for coatings of production above-mentioned 1. of a porosity film was coated on the glass plate by coating speed 0.2 m/min by the bar coating machine by tester industrial incorporated company at 0.30 mm of thickness, and the filmy material was formed. Subsequently, it held for about 20 minutes in 40 °C heating oven. In the meantime, PPTA deposited and the filmy material was milked. This film is immersed in ion exchange water, and was solidified, and it

washed for about 4 hours, pouring ion exchange water after that. It dried at 120 °C for 2 hours, the felt made from meta-aramid having pinched the humid film after washing from both sides, and having placed it on the 3-mm-thick aluminum board, having wrapped in the vacuum bag, having carried out the seal of the surroundings of it by the sealing agent, and lengthening to a vacuum.

[0078]3. As for the physical-properties profitable film of the porosity film, the voidage was 45% in thickness in 11.4micron. When the film was observed with the scanning electron microscope, it was a porosity film which consists of about 0.1 micrometer or less of fibril state, and stratified PPTA resin, and has a void with the aperture of 0.05-0.2 micrometer. When the air permeability of the obtained film was measured, it was 6.7cc/sec. Next, after heating a film for 5 minutes at 170 °C in hot wind oven, when air permeability was measured, there was no change in infiltration in 6.7cc/sec.

[0079]4. Using [and] the same thing as 6. of Embodiment 1 as the evaluation cathode, anode, and electrolysis solution as a separator for cells, the separator used the porosity film produced by preceding clause 3. After making a cell into the monotonous mold structure which made cathode area 2.34 square centimeters and piling up in order of a negative electrode sheet, a separator, and a positive electrode sheet in an argon atmosphere box, the separator was made to fully impregnate an electrolysis solution. With the charge voltages 4.2V and the discharge voltage 2.75V, at 8 cycle and the time, the service capacity of 8 cycle eye was 7.3mAH (1.5 mA of discharge current), does not have cycle degradation, either and operated the produced cell normally. Next, after heating 190 °C of the Honda porosity films for 5 minutes in hot wind oven, this separator was built into the monotonous cell by the same method as the above, and it operated to the place and normalcy which did the charging and discharging cycle test as a cell. That is, a shutdown mechanism did not work.

[0080]Reference example 11. Using the same dope for coatings as the production embodiments 1 of a porosity film, the thermoplastic polymer (CHEMIPEARL, M-200) dope was coated to 0.01 mm, the PPTA dope was coated in thickness of 0.35 mm, and the film was obtained in the same procedure as Embodiment 1.

[0081]2. The physical-properties profitable film of the porosity film was 21 micrometers in thickness. The porous layer which has a void with the aperture of 0.01-0.2 micrometer where, as for one side, thickness consists of about 0.1 micrometer or less of fibril state, and stratified PPTA resin at about 15 micrometers when a film is observed with a scanning electron microscope, Another one side had become two-layer [of the layer which the particles of lower density polyolefine about 6 micrometers thick were caught by the fibril of PPTA, and was fixed]. As for this film, in PPTA resin, lower density polyolefine consisted of about 20 weight % about 80weight %. The air permeability of the obtained film was 5.3cc/sec, and internal resistance was 11ohms. Next, the air permeability after heating 150 °C of obtained films for 5 minutes in hot wind oven was 2cc/sec, and internal resistance was 15ohms. That is, the shutdown function was insufficient.

[0082]low-molecular-weight polyolefine 40wt% of aqueous dispersion (the product made from Mitsui Petrochemistry.) with a preparation mean particle diameter of 2.5 micrometers of the thermoplastic polymer particle mixing PPTA dope for reference example 21. coatings CHEMIPEARL and W-500 100ml were powdered with the electric coffee mill, after putting into the bat made from polyethylene and drying in 50 °C oven for 4 hours. The powder 1g of the obtained low-molecular-weight polyolefine is scaled to the 500-ml separable flask which has an impeller, a thermometer, a nitrogen inhalant canal, and a liquid addition opening, 75g of PPTA dopes of 1. of Embodiment 1 were added having added gradually and agitating 225-ml NMP further, the thermoplastic polymer particle mixing PPTA dope was prepared, and it defoamed under decompression, and was considered as the dope for coatings. PPTA resin was [the lower density polyolefine of the rate of PPTA resin of this dope and lower density polyolefine] about 20 weight % about 80weight %.

[0083]2. The thermoplastic polymer particle mixing PPTA dope for coatings of the production above 1 of a porosity film was coated on the PET film of thickness .1mm by coating speed 0.2 m/min by the bar coating machine by tester industrial incorporated company at 0.30 mm of

thickness, and the filmy material was formed. Subsequently, it held for about 20 minutes in 40 ** heating oven. In the meantime, PPTA deposited and the filmy material was milked. It washed for 4 hours, pouring ion exchange water, after immersing this filmy material in ion exchange water and solidifying it. It dried at 50 ** for 7 hours, having inserted into the felt made from meta-aramid the filmy material after washing which carried out moistness from both sides, having placed it on the 3-mm-thick aluminum board, having wrapped in the vacuum bag, having carried out the seal of the surroundings of it by the sealing agent, and lengthening to a vacuum.

[0084]3. The physical-properties profitable **** film of the porosity film was 30 micrometers in thickness. When the film was observed with the scanning electron microscope, it consisted of about 0.1 micrometer or less of fibril state, and stratified PPTA resin, and the particles (CHEMIPEARL, W-500) of low-molecular-weight polyolefine were distributing in the porous layer which has a void with the aperture of 0.05-0.2 micrometer. The air permeability of the obtained film was 4.7cc/sec, and internal resistance was 10ohms. Next, the air permeability after heating 150 ** of obtained films for 5 minutes in hot wind oven was 2cc/sec, and internal resistance was 20ohms. That is, the shutdown function was insufficient.

[Effect of the Invention]The PARAARAMIDO system porosity film which consists of at least two or more materials of porous PARAARAMIDO which employs efficiently high heat resistance, high rigidity, high intensity, and the feature of PARAARAMIDO further called electric insulation by this invention, and has micropore, and the thermoplastic polymer which carries out heat melting at the time of temperature up is provided. This PARAARAMIDO system porosity film can be conveniently used as the separator for cells excellent in safety and heat resistance provided with the shutdown function, and a mechanical property, especially a separator for rechargeable batteries.

[Translation done.]